



ESTUDO DA BIODEGRABILIDADE DE UM EFLUENTE INDUSTRIAL

CASO DE ESTUDO: BUDELPACK

Cátia Marisa Rocha Gonçalves

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente - Tecnologias Ambientais

Orientador: Professora Catedrática Elizabeth de Almeida Duarte

Co-orientador: Engenheira Júlia Laranjeira

Júri:

Presidente: Doutor Francisco Cardoso Pinto, Professor Associado do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Vogais: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Doutora Ana Cristina Ferreira da Cunha Queda, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Licenciada Júlia Maria Batista Ferreira Antunes Pereira Gonçalves Laranjeira, na qualidade de especialista.

Lisboa, 2009

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer especialmente à Prof.^a Doutora Elizabeth Duarte, por todo o apoio prestado e, principalmente, pela compreensão demonstrada, a partir do momento em que decidi efectuar este trabalho até ao último dia da sua conclusão.

Uma palavra especial para Budelpack, nomeadamente para a Eng.^a Júlia Laranjeira, que me possibilitou o desenvolvimento e a realização do trabalho, e todo o apoio.

Nos momentos mais difíceis, tenho de agradecer a paciência demonstrada pela minha família e meu namorado, que sempre mostraram compreensão e sempre me apoiaram em tudo. Sem eles posso dizer que teria sido muito mais difícil!

Aos meus colegas e amigos Aliria, Sérgio, Aducabe e Cláudia, obrigado pela força que me deram e pelas opiniões prestadas, que também contribuíram para o resultado final deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido numa indústria de produtos de limpeza doméstica (LD) e higiene pessoal (HP), onde está implementada uma estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI). Durante o estudo foi monitorizada e avaliada a biodegradabilidade de algumas substâncias base dos detergentes (tensoactivos aniónicos), nomeadamente o LAS e o SLES, bem como o efluente da indústria nas diferentes fases de tratamento implementado na ETARI.

Ao longo do processo de tratamento dos fluxos que compõem as águas residuais industriais, procurou-se estabelecer relações entre parâmetros chave de avaliação do conteúdo em matéria orgânica (Carência Química Oxigénio – CQO e Carência Bioquímica Oxigénio – CBO) com os tensoactivos anteriormente referidos.

Os resultados obtidos na caracterização do efluente industrial nas diferentes fases do tratamento implementado mostram eficiências de remoção de CQO na ordem dos 20% no processo de biooxidação, de 78% no processo físico-químico de coagulação/floculação, sendo a eficiência global do processo de tratamento integrado da ordem dos 82%.

No que se refere ao teor de tensoactivos aniónicos foram alcançadas eficiências de remoção na ordem dos 16 e 94% respectivamente, para os processos de oxidação e físico-químico, e de 95% quando considerado todo o processo de tratamento implementado.

PALAVRAS-CHAVE: Efluente industrial, indústria de detergentes, estação de tratamento de águas residuais industriais, biodegradabilidade.

ABSTRACT

This work was developed in an industry of Household Cleaning Products (LD) and Body Care (HP), where is implemented a wastewater treatment plant (WWTP). During this work was monitored and evaluated the biodegradability of some substances on the detergents (anionic surfactants) as LAS and SLES. It was also monitored and evaluated the wastewater of the detergent industry at different stages of treatment.

Throughout the treatment process flows, it was tried to establish correlations between contents of organic matter parameters (Chemical Oxygen Demand - COD and Biochemical Oxygen Demand - BOD) and the surfactants that are present at the industrial wastewater.

The results obtained in the characterization of industrial wastewater at different stages of treatment, show us removal efficiencies of 20% for COD in bio-oxidation process, 78% in the physical-chemical treatment (coagulation/flocculation), and a global efficiency of 82% for integrated treatment.

Regarding the content of anionic surfactants, it was obtained in study efficiencies removal of 16% for the bio-oxidation process and 94% for physical-chemical treatment. In general 95% of efficiency removal was achieved for all process treatment implemented.

Keywords: industrial wastewater, detergent industry, industrial wastewater treatment plant, biodegradability

EXTENDED ABSTRACT

Detergents are substances or preparations containing soaps or other surfactants intend for water based laundry or dishwashing processes. Detergents may be used in any form (liquid, powder, paste, bar, cake, shape, etc,) widely for household laundry products, domestic and industrial cleaners, cosmetic products, and industrial purposes.

Surfactants are organic substances, used in detergents, intentionally added to achieve cleaning, rising and/or fabric softening due to its surface-active properties. They consist of one or more hydrophilic and hydrophobic groups of such nature and size that they are capable of forming micelles. Surfactants belong to a group of chemicals of high environment relevance due to their large production volumes. They are mainly discharged into the environment by the wastewater pathway, either after treatment in a wastewater treatment plant or directly where no treatment is available. Environmental compartments, which may be influenced by surfactants, are the fresh water environment (water body and sediments), the soil if surfactants loaded sewage sludge is added, and the marine environment.

The wastewaters of detergent manufacturing contain high levels of inhibitory surfactants that pose appreciable impacts on the environment. In addition to industrial wastewaters, domestic wastewater also includes synthetic organic compounds like surfactants, personal-care products, additives that have severe effects on wildlife and human health due to their toxicological properties. Therefore there is a growing research need on the inhibitory effects and removal of such compounds.

Linear alkyl benzene sulphonates (LAS) and sodium lauryl ether sulphate (SLES) play an important role in our everyday, since they have been announced as biodegradable and environmentally friendly surfactants compared to branched benzene sulphonates like Dodecyl Benzene Sulphonates. LAS are known as biodegradable due to the linear structure of the alkyl benzene group present in this molecular structure. However, it has also been reported that surfactants, specifically linear alkyl benzene sulphonates decrease the affinity of substrate to biomass and lower maximum growth rates are observed in the presence of surfactants. Sodium lauryl ether sulphate consists of straight carbon chains, usually 12 to 14, and, due to its more simple structure (i.e., no benzene ring), it can be more easily biodegradable than other surfactants such as LAS.

Biodegradation is an important factor for reduction and removal of organic contaminants from the environment. The evaluation of biodegradability of anthropogenic organic substances is an essential parameter for environmental risk assessment and required according to appropriate legislation.

In a risk assessment study it has been pointed out that the risk imposed on the aquatic by the anionic surfactants depends upon the applied treatment scheme prior to discharge of wastewater.

This work was developed into an industry of household cleaning products (LD) and body care (HP) where is implemented a industrial wastewater treatment plant (WWTP), which was monitored degradation of some substances - including base detergent SLES throughout the treatment process flows that make up the industrial wastewater, looking for correlations between key measures of organic matter (COD and BOD) at the LAS and SLES.

The results obtained in the characterization of industrial wastewater at different stages of treatment, show us removal efficiencies of 20% for COD in bio-oxidation process, 78% in the physical-chemical treatment (coagulation/flocculation), and a global efficiency of 82% for integrated treatment.

Regarding the content of anionic surfactants, it was obtained in study efficiencies removal of 16% for the bio-oxidation process and 94% for physical-chemical treatment. In general 95% of efficiency removal was achieved for all process treatment implemented.

ÍNDICE GERAL

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1 | ENQUADRAMENTO | 1 |
| 1.2 | RELEVÂNCIA..... | 1 |
| 1.3 | OBJECTIVOS..... | 2 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1 | O SABÃO E OS DETERGENTES | 3 |
| 2.1.1 | O Sabão: Perspectiva histórica | 3 |
| 2.1.2 | A Produção Industrial do Sabão | 3 |
| 2.1.3 | Uso e Fabrico de Detergentes | 5 |
| 2.1.4 | Composição dos Detergentes | 5 |
| 2.1.4.1 | Agentes Construtores | 5 |
| 2.1.4.2 | Agentes Tensoactivos | 6 |
| 2.2 | OS DETERGENTES E A PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASSOCIADA..... | 9 |
| 2.2.1 | Aspectos gerais..... | 9 |
| 2.2.2 | Produção e utilização dos tensoactivos..... | 9 |
| 2.2.3 | Biodegradabilidade dos tensoactivos (usados em detergentes)..... | 10 |
| 2.2.3.1 | Regulamento (CE) nº.648/2004 relativo aos detergentes..... | 11 |
| 2.2.3.2 | Controlo da biodegradabilidade dos tensoactivos | 11 |
| 2.2.4 | Factores que condicionam a biodegradabilidade dos tensoactivos..... | 13 |
| 2.2.4.1 | Estrutura molecular | 13 |
| 2.2.4.2 | Condições do meio | 14 |
| 2.2.4.3 | Natureza dos microrganismos | 14 |
| 2.2.4.4 | Toxicidade dos tensoactivos | 15 |
| 2.2.5 | Produtos com Rótulo Ecológico | 16 |
| 2.3 | OS EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS DE PRODUTOS HP E LD | 17 |
| 2.3.1 | Caracterização dos efluentes provenientes das indústrias de produtos HP e LD | 17 |
| 2.3.2 | Impacte dos efluentes no meio receptor..... | 18 |
| 2.4 | GESTÃO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS | 20 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.4.1 | Tecnologias de Tratamento de Efluentes de Indústrias de HP e LD | 20 |
| 2.4.1.1 | Processos de Tratamento Físico-Químicos | 20 |
| 2.4.1.2 | Processos de Tratamento Biológicos | 23 |
| 2.4.1.3 | Processos de Tratamento Combinados | 25 |
| 3 | METODOLOGIA DO TRABALHO EXPERIMENTAL | 28 |
| 3.1 | DESCRIÇÃO DO CASO DE ESTUDO | 28 |
| 3.1.1 | A INDÚSTRIA BUDELPAK ALVERCA | 28 |
| 3.1.2 | A ETARI da Budelpack Alverca | 29 |
| 3.2 | DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO IMPLEMENTADO NA ETARI | 30 |
| 3.2.1 | Tratamento da Fase Líquida | 31 |
| 3.2.1.1 | Tanque intermédio (Fluxo 1) | 33 |
| 3.2.1.2 | Bioxidação do efluente da produção de detergentes HP, LI e LD (Fluxo 1) | 33 |
| 3.2.1.3 | Tratamento Físico-Químico de Coagulação/Floculação | 34 |
| 3.2.1.4 | Filtração do Efluente Clarificado | 34 |
| 3.2.1.5 | Arejamento do efluente dos produtos com cloro activo (Fluxo 2) | 35 |
| 3.2.1.6 | Mistura dos dois fluxos de Efluente Industrial | 35 |
| 3.2.2 | Tratamento da Fase Sólida | 35 |
| 3.2.2.1 | Produção das lamas | 35 |
| 3.2.2.2 | Desidratação/Secagem | 36 |
| 3.2.2.3 | Armazenamento das lamas e encaminhamento para compostagem | 36 |
| 3.3 | AMOSTRAGEM | 37 |
| 3.3.1 | MATÉRIAS-PRIMAS, PRODUTOS HP, LD E RESPECTIVAS ÁGUAS RESIDUAIS | 37 |
| 3.3.2 | Efluentes | 38 |
| 3.4 | PARÂMETROS E MÉTODOS DE ANÁLISE | 38 |
| 3.4.1 | Avaliação da Biodegradabilidade das soluções base e dos efluentes industriais através da medição da CBO ₂₈ | 39 |
| 3.4.1.1 | Ensaio de Biodegradabilidade das <i>Soluções - Base</i> dos Produtos HP e LD | 40 |
| 3.4.1.2 | Ensaio de Biodegradabilidade dos Efluentes | 41 |
| 3.4.2 | Razão de Biodegradabilidade (CBO ₂₈ /CQO) | 41 |
| 3.5 | TRATAMENTO DOS DADOS | 41 |

| | | |
|---------------|---|-----------|
| 4 | ANÁLISE DE RESULTADOS E DISCUSSÃO | 42 |
| 4.1 | ASPECTOS GERAIS..... | 42 |
| 4.2 | O PROCESSO PRODUTIVO..... | 42 |
| 4.2.1 | Etapas Gerais de Produção | 43 |
| 4.3 | CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS ACABADOS EM TERMOS DE CQO E DET _{ANIÓNICOS} | 44 |
| 4.3.1 | Produtos de Limpeza Doméstica (LD) | 44 |
| 4.4 | CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE LAVAGEM | 45 |
| 4.4.1 | Produtos de Limpeza Doméstica (LD) | 46 |
| 4.5 | CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS | 47 |
| 4.5.1 | Caracterização Física e Físico-química do efluente industrial (Fluxo 1) | 47 |
| 4.5.2 | Características físico químicas e sua influência na água residual..... | 48 |
| 4.5.3 | Eficiência do tratamento | 55 |
| 4.6 | BIODEGRABILIDADE | 58 |
| 4.6.1 | Biodegradabilidade das soluções – base dos detergentes LD e HP | 58 |
| 4.6.1.1 | Ensaio 1: Biodegradabilidade do SLS | 59 |
| 4.6.1.2 | Ensaio 2: Biodegradabilidade do SLES..... | 60 |
| 4.6.1.3 | Determinação do índice de biodegradabilidade (CBO ₂₈ /CQO) | 61 |
| 4.6.2 | Biodegradabilidade dos efluentes | 61 |
| 4.6.2.1 | Determinação gráfica das Constantes da CBO (k e L ₀) | 63 |
| 4.6.2.2 | Índice de Biodegradabilidade dos Efluentes | 64 |
| 4.7 | PROPOSTAS DE SOLUÇÕES ALTERNATIVAS E/OU COMPLEMENTARES | 65 |
| 4.7.1 | Medidas gerais para diminuir a entrada de contaminantes nos sistemas de tratamento das águas residuais..... | 65 |
| 4.7.2 | Medidas alternativas a adoptar na ETAR..... | 66 |
| 5 | CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO..... | 68 |
| 6 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 70 |
| ANEXOS | | |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 Esquema da produção de sabão e sabonetes | 4 |
| Figura 2.2-Esquema do tensoactivo: cadeia hidrofóbica e cadeia hidrofílica | 6 |
| Figura 2.3 Produção de tensoactivos na Europa (1994-2008) | 10 |
| Figura 2.4 Estrutura molecular do ABS e do LAS..... | 13 |
| Figura 2.5 Símbolo do rótulo ecológico (<i>EU-Flower</i>)..... | 16 |
| Figura 3.1 Fábrica da Budelpack em Alverca | 29 |
| Figura 3.2 Estação de Tratamento de Efluentes da Budelpack (ETARI) | 30 |
| Figura 3.3 Esquema representativo do lay-out do tratamento na ETARI da Budelpack | 32 |
| Figura 3.4 Tanques Intermédios para armazenamento do efluente | 33 |
| Figura 3.5 Tanque de Arejamento de Efluente Bruto | 34 |
| Figura 3.6 a) Tanques de Tratamento físico-químico b) Pormenor do tanque durante o tratamento físico-químico..... | 34 |
| Figura 3.7 a) Filtros de Areia b) Tanque de Efluente Filtrado | 35 |
| Figura 3.8 Filtro de prensas com membranas | 36 |
| Figura 3.9 Diagrama do esquema de produção e pontos de amostragem | 37 |
| Figura 3.10 Diagrama do processo de tratamento na ETARI e pontos de amostragem escolhidos | 38 |
| Figura 4.1 Diagrama do processo de fabrico de produtos HP & LD na Budelpack e respectivos efluentes | 43 |
| Figura 4.2 Valores de CQO nas amostras de efluente bruto (E_1)..... | 50 |
| Figura 4.3 Valores de CQO no efluente E_2 antes da implementação das medidas de minimização | 51 |
| Figura 4.4 Valores de CQO no efluente E_2 após a implementação das medidas de minimização | 51 |
| Figura 4.5 Valores de CQO no efluente tratado (E_3)..... | 52 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.6 Teor de detergentes aniônicos no efluente E ₂ | 53 |
| Figura 4.7 Teor de detergentes aniônicos no efluente E ₃ | 54 |
| Figura 4.8 Evolução da CQO ao longo do tratamento efectuado na ETARI e respectivas eficiências de remoção a) monitorização de Fevereiro b) monitorização de Abril | 56 |
| Figura 4.9 Evolução do teor de Det _{aniónico} ao longo do tratamento efectuado na ETARI da Budelpack .. | 57 |
| Figura 4.10 Biodegradabilidade aeróbia do SLS usando o método do CBO ₂₈ | 59 |
| Figura 4.11 Curva de biodegradabilidade do SLES..... | 60 |
| Figura 4.12 Evolução da CBO ₂₈ a) Efluente Bruto (E ₁), b) Efluente Tratado (E ₃)..... | 62 |
| Figura 4.13 Perfis típicos de águas residuais não tratadas Fonte : Thoman e Mueller (1987) | 62 |
| Figura 4.14 Perfis típicos de águas residuais após tratamento Fonte : Thoman e Mueller (1987) | 63 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 2.1 Exemplos de tensoactivos aniónicos, não - iónicos, catiónicos e anfotéricos..... | 7 |
| Quadro 2.2 Caracterização da água residual de uma indústria de detergentes | 17 |
| Quadro 2.3 Características da água residual de uma indústria de cosméticos | 18 |
| Quadro 2.4 Valores limite de emissão nas descargas de águas residuais | 19 |
| Quadro 2.5 Reagentes e respectivas eficiências de remoção de CQO e de detergentes | 21 |
| Quadro 2.6 Radiação ionizante aplicada e valor da concentração do LAS | 22 |
| Quadro 2.7 Características de uma água residual | 24 |
| Quadro 2.8 Diferentes tratamentos aplicados à água residual | 26 |
| Quadro 2.9 Características da água residual industrial antes após diferentes tratamentos (valores médios) | 27 |
| Quadro 3.1 Concentração em termos de CQO e Caudal médio diário da ETARI do efluente E ₁ | 30 |
| Quadro 3.2 Características qualitativas e quantitativas das lamas provenientes da ETARI | 36 |
| Quadro 3.3 Parâmetros e tipo de amostras analisadas | 39 |
| Quadro 3.4 Parâmetros e respectivos métodos de análise | 39 |
| Quadro 3.5 Propriedades físico-químicas dos tensoactivos em estudo..... | 40 |
| Quadro 3.6 Condições dos ensaios de biodegradabilidade das <i>substâncias-base</i> dos produtos HP e LD. | 40 |
| Quadro 3.7 Condições dos ensaios de biodegradabilidade das amostras de efluentes recolhidas na ETARI..... | 41 |
| Quadro 4.1 Produtos de LD fabricados na Budelpack e respectivos teores em CQO e Det _{aniónicos} | 44 |
| Quadro 4.2 Produtos de higiene pessoal fabricados na Budelpack e respectivos teores em CQO e Det _{aniónicos} | 45 |
| Quadro 4.3 Características das águas de lavagem e perdas durante o enchimento de produtos LD | 46 |

| | |
|---|----|
| Quadro 4.4 Cronograma das campanhas de monitorização realizadas..... | 48 |
| Quadro 4.5 Valores de pH no efluente bruto (E ₁) | 48 |
| Quadro 4.6 Valores de pH no efluente arejado (E ₂) | 49 |
| Quadro 4.7 Valores de pH no efluente tratado (E ₃) | 49 |
| Quadro 4.8 Valores de CE para os diferentes tipos de amostras recolhidas..... | 49 |
| Quadro 4.9 Valores de CQO no tanque de arejamento em situações atípicas | 52 |
| Quadro 4.10 Teor em Det _{aniónico} das amostras de efluente bruto (E ₁) recolhido na ETAR da Budelpack | 53 |
| Quadro 4.11 Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis Totais (SVT) e Sólidos Suspensos Totais reportados aos ST nas amostras de efluente bruto (E ₁) | 54 |
| Quadro 4.12 Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis Totais (SVT) e Sólidos Suspensos Totais reportados aos ST nas amostras de efluente arejado (E ₂) | 54 |
| Quadro 4.13 Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis Totais (SVT) e Sólidos Suspensos Totais reportados aos ST nas amostras de efluente tratado (E ₃) | 55 |
| Quadro 4.14 Concentração das <i>soluções-base</i> dos detergentes e respectivo CQO, pH e CE | 58 |
| Quadro 4.15 Índice de biodegradabilidade dos tensoactivos estudados | 61 |
| Quadro 4.16 Constante K e L ₀ dos efluentes caracterizados | 63 |
| Quadro 4.17 Índice de Biodegradabilidade dos efluentes caracterizados..... | 64 |

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

| | |
|------------|---|
| AES | alkyl ethoxysulfates |
| APE | alkylphenol ethoxilates |
| APEO | alcohol polyethoxylates |
| APG | alkyl polyglycoside |
| CBO | carência bioquímica de oxigénio |
| CE | condutividade eléctrica |
| CESIO | Comité Européen des Agents de Surface et de leurs Intermediaries Organiques |
| CREUE | Comité do Rótulo Ecológico da União Europeia |
| CQO | Carência química de oxigénio |
| E1, E2, E3 | Efluente Bruto, Arejado e Tratado |
| EEE | Espaço Económico Europeu |
| EQ | Esterquats |
| ERASM | Environmental Risk Assessment and Management |
| ETARI | Estação de tratamento de águas residuais industriais |
| FAE | fatty alcohol ethoxylates |
| HERA | Human and Environmental Risk Assessment |
| HP | Higiene Pessoal |
| LAS | linear alkylbenzene sulfonate |
| LD | Limpeza Doméstica |
| MBAS | methylene blue active substances |
| MEE | methyl ester ethoxylate |
| NP | nonilfenol |
| NPEO | nonilfenol polietoxilado |
| NTU | Nephelometric Turbidity Unit |
| SDS | sodium dodecyl sulfate |
| STPP | tripolifosfato de sódio |
| SLES | sodium lauryl ether sulphate |
| SLS | sodium lauryl sulfate |
| SPC | sulphophenyl carboxylates |
| UASB | Upflow Anaerobic sludge blanket |
| UE | União Europeia |

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresenta-se uma introdução à problemática que se pretende tratar ao longo da dissertação, com uma breve revisão das matérias envolvidas ao objectivo central do estudo, mas que contribuem para a sua boa compreensão. Apresentam-se as motivações que levaram ao desenvolvimento deste estudo, bem como a sua contribuição enquadrada no panorama actual da temática. São definidos os objectivos e exposta a metodologia geral adoptada para a sua concretização.

1.1 ENQUADRAMENTO

Actualmente a indústria, a protecção ambiental e o tratamento de efluentes industriais são aspectos inseparáveis. Os riscos e custos envolvidos nos problemas ambientais dos efluentes são demasiado elevados para as indústrias ignorarem.

A indústria química constitui uma das actividades económicas com maior relevo em Portugal e, com vista à sua valorização e competitividade, a conformidade ambiental com o quadro normativo vigente é essencial, relativamente à gestão e tratamento dos resíduos sólidos, líquidos e gasosos gerados nas indústrias produtoras.

Os efluentes associados à produção de produtos de higiene pessoal (HP) e limpeza doméstica (LD) têm origem essencialmente nas operações de limpeza das instalações e do equipamento. Os efluentes deste sector industrial caracterizam-se por apresentar elevadas concentrações de matéria orgânica, nomeadamente de tensoactivos. A Budelpack Alverca, uma das empresas de referência no sector, produz cerca de 65 000 toneladas de produtos por ano e, na sequência da sua actividade gera águas residuais, que podem atingir aproximadamente e em média os 20 m³/dia.

1.2 RELEVÂNCIA

A utilização crescente dos detergentes é uma das causas da poluição do ambiente em geral, e da poluição das águas, em particular. Os efeitos poluentes dos detergentes nas águas, ou seja, a formação de espuma em grandes quantidades, limita o contacto entre água e ar, torna difícil a oxigenação, constitui um obstáculo para a navegação, compromete a fotossíntese necessária à via da flora aquática (Lara-Martín, *et al.*, 2008).

Desde a década de 70 que o crescente número de poluentes têm sido identificados como tendo impactos negativos. Como consequência surgem os compostos xenobióticos que são substâncias que não se encontram naturalmente no ambiente mas que são produzidas pelo Homem, muitas vezes através dos processos industriais. São geralmente persistentes à biodegradação e estão espalhados

no meio ambiente através do uso generalizado dos produtos de consumo. Há um interesse crescente acerca dos níveis de concentração, destino e impacto ambiental dos compostos xenobióticos, bem como, o desenvolvimento de processos tecnológicos para a remoção destes poluentes nos diferentes compartimentos dos ecossistemas.

Os compostos xenobióticos maioritários na formulação dos HP e LD são: os LAS (linear alkylbenzene sulfonate), SLES (sodium lauryl ether sulphate), NP (nonilfenol) e NPEO (nonilfenol polietoxilado), FAE (fatty alcohol ethoxylates) e Betaína.

Os estudos de biodegradabilidade das diferentes substâncias químicas presentes nos efluentes descarregados nos colectores municipais e/ou nos meios receptores naturais são indispensáveis para o processo de avaliação de impacto ambiental dessas substâncias nos ambientes aquáticos e terrestres (ERASM, 1999).

Os tensoactivos sintéticos têm muitas aplicações no sector urbano e industrial, devido às suas várias aplicações, podendo ser encontrados em concentrações importantes nas águas residuais produzindo, problemas de espumas e inibição da actividade de certos microrganismos. A sua toxicidade não é apenas devido à sua afinidade pelas membranas celulares, mas também pela sua capacidade de fixação nas proteínas causando a inibição da actividade de certas proteínas enzimáticas. (Aloui *et al.*, 2009).

1.3 OBJECTIVOS

Tendo em conta a problemática ambiental associada à produção industrial de produtos HP e LD, e ao desenvolvimento deste sector em Portugal, o trabalho a desenvolver tem como objectivos:

- Reconhecimento do processo produtivo da indústria Budelpack Alverca.
- Levantamento do funcionamento da Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) existente na unidade fabril.
- Estudo de alguns parâmetros físico-químicos relativamente a determinados produtos HP e LD, tendo como base as substâncias activas presentes.
- Avaliar a biodegradabilidade do efluente em causa, no que respeita ao teor de SLES.
- Avaliar a eficiência da tecnologia actualmente implementada
- Propostas de soluções alternativas e/ou complementares a implementar a montante da ETARI, através da implementação de medidas de gestão conducentes à redução de emissões que contribuam para os teores elevados de CQO e detergentes aniónicos no efluente a tratar, bem como a jusante no que se refere às melhores tecnologias disponíveis para o afinamento do efluente tratado.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo é apresentada a revisão da literatura com ênfase para as principais publicações da temática em discussão, bem como, para estudos de investigação desenvolvidos recentemente de elevada relevância para o presente estudo. Descreve-se a evolução histórica do aparecimento dos detergentes enquadrando a problemática da elevada produção de efluentes. São abordadas as questões da biodegradabilidade de compostos no ambiente e nos sistemas de tratamento de águas residuais industriais. Seguidamente, descrevem-se as tecnologias de tratamento mais relevantes para o tipo de indústria em estudo.

2.1 O SABÃO E OS DETERGENTES

2.1.1 O Sabão: Perspectiva histórica

O sabão foi um dos primeiros produtos utilizados para a higiene pessoal e para a lavagem das roupas. Plínio (23 – 79 d.C.) autor da célebre História Natural, refere que os fenícios já preparavam um produto semelhante ao sabão a partir de gorduras de animais e cinza de plantas por volta do ano 600 a.C. (SDA, 2008).

Produtos semelhantes ao sabão eram empregues na medicina, como bases de pomadas e unguentos, segundo escritos encontrados no papiro Ebers (documento médico), que confirmam a sua utilização pelos povos orientais e os gregos em 1550 a.C. (SDA, 2008).

O produto foi muito valorizado em Roma mas, com a queda do Império Romano, em 476 d.C., a sua produção e consumo diminuíram. Os gauleses e também os germânicos dominavam a técnica de produção de sabões. Por volta do século I d.C., o mesmo era obtido através de um processo de cozimento de sebo de carneiro com cinza de faia. (SDA, 2008).

Somente no século IX é comercializado, como produto de consumo na França, onde também surge nesta época, na cidade de Marselha o primeiro sabão produzido à escala industrial. Pouco tempo depois, em Itália, surgem outras indústrias de sabão. No século XVIII os sabões mais conhecidos na Europa vinham de Espanha, França e Itália (SDA, 2008).

2.1.2 A Produção Industrial do Sabão

Actualmente, o sabão produzido é descrito como uma mistura de ésteres sódicos de ácidos gordos de cadeia longa; divide-se em agregados esféricos denominados micelas, em que, cada uma delas pode conter centenas de moléculas de sabão. Uma molécula de sabão possui uma extremidade polar

(-COONa) e outra não polar constituída por uma longa cadeia carbonada com 12 a 18 radicais alquilo (PNAPRI, 2001).

Para produzir o sabão e os sabonetes, são utilizados como matérias-primas óleos, ácidos gordos, hidróxido de sódio (NaOH), salmoura e água, como se ilustra na Figura 2.1.

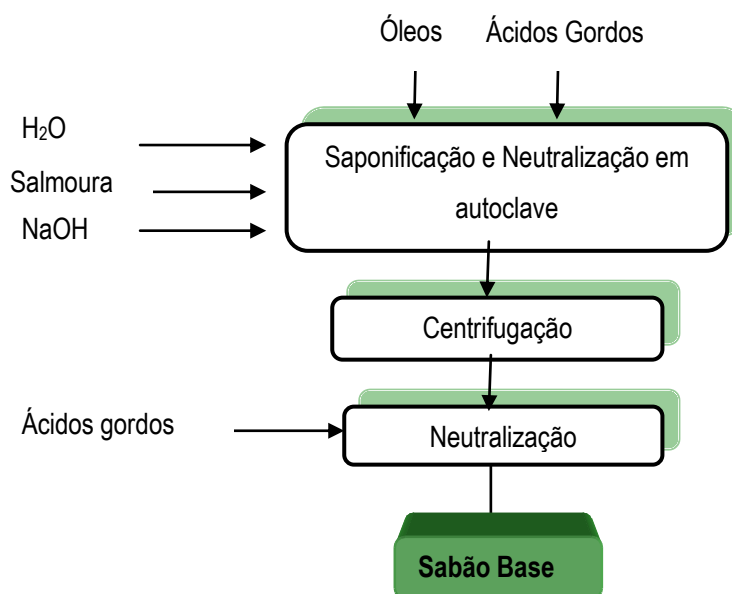


Figura 2.1 Esquema da produção de sabão e sabonetes
(Fonte: PNAPRI, 2001)

Os ácidos gordos são normalmente produto do processo de refinação de óleos (matéria gorda, ceras, sabão, etc.). As massas de refinação são separadas com ácido sulfúrico no decorrer das operações unitárias de neutralização e desmargarinação (PNAPRI, 2001).

Estas matérias-primas são conservadas dentro de tanques (autoclave) a temperatura controlada. Por meio de um grupo doseador faz-se a sua alimentação, onde se desenvolvem em processo contínuo e a uma temperatura de cerca de 120 °C, reacções de saponificação (com os óleos) e de neutralização (com os ácidos gordos) resultando sabões e águas glicéricas. Em seguida, as águas glicéricas e o sabão são separados por centrifugação. O sabão obtido é posteriormente submetido a neutralização através da adição de ácidos gordos, reduzindo-se a alcalinidade. O sabão assim obtido encontra-se no estado líquido e é denominado "sabão base". Para a obtenção de sabonetes a massa de sabão produzida é injectada em moldes, de diferentes dimensões consoante o formato do sabonete pretendido e é adicionado um corante e um perfume (PNAPRI, 2001).

2.1.3 Uso e Fabrico de Detergentes

Os detergentes são produtos sintéticos produzidos a partir de matérias-primas derivadas do petróleo. Foram desenvolvidos como alternativa aos sabões devido às suas eficiências nas operações de lavagem, quando se utiliza águas duras e águas moles, pois apesar de também reagirem com os iões presentes nas águas duras, originam, no entanto, produtos solúveis ou capazes de permanecer em suspensão coloidal na água. Em 1953 nos Estados Unidos da América (EUA), o consumo de detergentes já ultrapassava o de sabões (SDA, 2008).

Actualmente, segundo o Regulamento n.º 648/2004/EC o termo *detergente* é definido como “qualquer substância ou preparação que contenha sabões e/ou outros tensoactivos com o propósito de lavar e limpar. Outros produtos que poderão ser considerados detergentes são os produtos auxiliares de lavagem, para pré-tratamento (Pré-lavagem), enxaguar ou branquear a roupa, limpeza de roupa branca, entre outros; e os amaciadores de roupa, produtos com o propósito de modificar a textura dos tecidos por processos que são complementares à lavagem destes.”

Desde a obtenção dos primeiros detergentes, surgem ano após ano inovações na produção industrial deste tipo de produto. As indústrias concentram-se no desenvolvimento de produtos eficientes e de fácil utilização, e também seguros para os consumidores e para o ambiente (SDA, 2008).

2.1.4 Composição dos Detergentes

Os detergentes modernos têm uma composição complexa, podendo ter na sua constituição 30 ou mais ingredientes, que são classificados de acordo com a sua função (Sanz *et al.*, 2006).

Os tensoactivos são os principais componentes, compreendendo entre 5 a 40% do total da formulação dos detergentes. Promovem a acção de limpeza através de reacções químicas de superfície (Yangxin *et al.*, 2008).

Os agentes construtores são outro grupo importante de ingredientes dos detergentes, os quais auxiliam o processo de limpeza através da remoção de iões de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}). Outros ingredientes são adicionados para melhorar funções, como por exemplo a limpeza de superfícies/sujidades específicas e, promover a estabilidade do produto (SRA, 2008).

2.1.4.1 Agentes Construtores

Um exemplo de agentes construtores (builders), em detergentes domésticos e industriais, são os fosfatos. A sua função é eliminar os inconvenientes da dureza da água, de forma a permitir uma limpeza eficiente pelos detergentes. Quanto maior a dureza da água mais detergente é necessário

utilizar. O tipo de fosfato mais utilizado é o STPP (tripolifosfato de sódio, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$). Em geral, o STPP é um ingrediente eficiente em detergentes, tendo as seguintes funções (Regulamento n.º 648/2004/CE):

- Sequestro eficiente de sais responsáveis pela dureza da água - iões de cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) (mantendo-os em solução);
- Remoção e prevenção da incrustação em fibras;
- Melhoria do processo de lavagem;

O consumo anual de detergentes contendo fosfato na União Europeia (UE) 25 é de cerca de 1,8 milhões de toneladas, um valor equivalente a um teor de fósforo de aproximadamente 110 000 toneladas. Cerca de 90 % destes fosfatos são consumidos em detergentes domésticos para a lavagem de roupa e louça (Regulamento n.º 648/2004/CE). Actualmente, e tal como acontece no nosso universo de estudo, muitas indústrias de detergentes não utilizam fosfatos na formulação dos seus produtos.

2.1.4.2 Agentes Tensoactivos

O termo tensoactivo descreve uma substância e/ou preparação orgânica utilizada nos detergentes. Têm em comum um esqueleto assimétrico com um grupo hidrofílico e um hidrofóbico Figura 2.2. A parte hidrofóbica (apolar) geralmente consiste numa cadeia linear alquílica, com cerca de 10 a 18 átomos de carbono tendo pouca afinidade para a água. A parte hidrofílica (polar) constituída por grupos polares pode ser iónica (aniónica ou catiónica), não iónica ou anfotérica tendo afinidade para os solventes polares em particular com a água (Regulamento 648/2004/CE).

Portanto, a sua estrutura permite-lhes reduzir a tensão superficial da água, e formar monocamadas de dispersão ou adsorção na interface água/ar, e formar emulsões e/ou microemulsões e/ou micelas, e adsorção nas interfaces água/sólido; Podem ser encontrados na natureza ou sintetizados em laboratório (Eichhorn, 2001; Regulamento, 648/2004/CE).

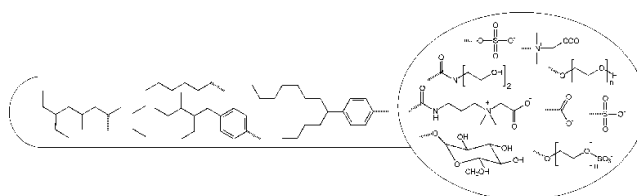



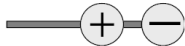


Figura 2.2-Esquema do tensoactivo: cadeia hidrofóbica e cadeia hidrofílica

Geralmente, os detergentes são constituídos por misturas/combinações de tensoactivos. Uns são usados como *tensoactivos-base* (elevado uso e um preço relativamente baixo, ex: LAS), outros como

co-tensoactivos (pouco uso e normalmente preço mais elevado do que os *tensoactivos-base*, ex: APG). Estes são combinados para produzirem efeitos sinérgicos (Eichhorn, 2001; www.lasinfo.org). São classificados conforme a sua estrutura molecular, concretamente segundo a forma como se dissociam na água. A classificação divide-os em quatro categorias gerais de acordo com a natureza da sua parte polar (hidrofílica) (Salager, 2002): aniónicos, não-iónicos, catiónicos e anfotéricos. Exemplos típicos de tensoactivos pertencentes às diferentes classes são apresentados no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 Exemplos de tensoactivos aniónicos, não - iónicos, catiónicos e anfotéricos

| Tipo | Modelo da Estrutura | Descrição | Exemplos |
|------------|---|--|--------------------------|
| Aniónico |  | Forma ião negativo, em solução aquosa | LAS SLES SLS |
| Não-iónico |  | Não se dissocia em solução aquosa. | APE AE FAE |
| Catiónico |  | Forma ião positivo, em solução aquosa | EQ |
| Anfotérico |  | Aniónico/catiónico ou não-iónico dependendo do pH da solução aquosa. | Betainas Imidazolinas |

Tensoactivos aniónicos

A classe de tensoactivos aniónicos assume relevância tendo em conta as 987 e 998 kt produzidas na Europa em 1999 e 2000, respectivamente (CESIO, 2009).

Um dos tensoactivos mais representativos desta classe é o LAS. Este composto é uma mistura de isómeros que contém um anel aromático benzénico ao qual é ligado na posição “para” uma cadeia alquílica linear (HERA, 2007). Este é utilizado em praticamente todos os tipos de detergentes, incluindo os pós e líquidos para lavagem de roupa, líquidos para lavagem manual de loiça, etc. A quantidade de LAS empregue nos detergentes pode variar entre 5 e 25% ou mais do peso total da formulação do produto, dependendo do tipo de produto (ex: líquidos para lavagem manual de loiça, pós para lavagem de roupa, etc.) (www.lasinfo.org).

Os SLES são tensoactivos utilizados principalmente na formulação de produtos HP Estes tensoactivos são constituídos por uma cadeia linear, normalmente com 12 a 14 carbonos. Devido à sua estrutura mais simples (isto é, não possui anel benzénico), pode ser mais facilmente biodegradável que outros surfactantes, como por exemplo o LAS (Khleifat, 2006).

O tensoactivo SLS usado, principalmente na formulação de alguns produtos HP pode ser convertido em SLES através do processo de etoxilação (adição de óxido de etileno de forma a aumentar a sua solubilidade em água.

Tensoactivos não – iónicos

Os tensoactivos não iónicos ocupam cerca de 30% da produção mundial. Nesta classe estão incluídas várias espécies químicas. Esta classe de tensoactivos é representada principalmente pelo FAE onde o grupo álcool deriva tanto de matérias-primas naturais como petroquímicas. Também estão incluídos o álcool etoxilado (AE) e o alquilfenol etoxilado (APE) (Aloui *et al.*, 2009).

Tensoactivos catiónicos

A maioria dos tensoactivos catiónicos usados em detergentes é constituída por átomos de azoto carregados positivamente. Compostos quaternários de azoto (especialmente o cloreto de dodecil-dimetilamónio) são usados como agentes antiestáticos em amaciadores, devido à sua elevada actividade antiestática. A função destes tensoactivos catiónicos é a diminuição da fricção entre as fibras, e entre as fibras e a pele, podendo ainda ser utilizados nos amaciadores de cabelo (Aloui *et al.*, 2009).

Tensoactivos anfotéricos

Este tipo de tensoactivos contém dois grupos com cargas opostas. Assim, tanto podem ser catiónicos ou aniónicos, dependendo do pH da solução. Tensoactivos anfotéricos como as betaínas e sulfobetainas são bastante usados em produtos de lavagem incluindo a limpeza doméstica e industrial, etc. A produção a nível mundial de tensoactivos catiónicos e anfotéricos não excede os 10% (Aloui *et al.*, 2009).

2.2 OS DETERGENTES E A PROBLEMÁTICA AMBIENTAL ASSOCIADA

2.2.1 Aspectos gerais

A indústria da produção de detergentes é responsável por um leque de produtos essenciais para o bem-estar da Humanidade. A elevada utilização destes detergentes e o aumento da preocupação/consciência da população pelos aspectos ambientais, tem constituído um desafio para os intervenientes deste sector industrial, sensibilizando o comportamento dos fabricantes, agências reguladoras e consumidores. O desenvolvimento de estudos que permitam avaliar o comportamento das substâncias químicas presentes nos detergentes têm-se multiplicado de forma a melhor compreender o impacte ambiental associado (Mahvi *et al.*, 2004).

Os primeiros detergentes produzidos apresentavam problemas relativamente à sua degradação no meio ambiente, pois permaneciam nas águas de rios e lagos, por um período de tempo elevado, tornando-se altamente poluentes. Neste caso, devido à permanente agitação das águas, havia a formação de espumas, nas superfícies dos rios e lagos (EPA, 2004).

Romanelli *et al.*, (2006) referem que as preocupações ambientais têm orientado a selecção de tensoactivos usados nos detergentes domésticos e industriais, pelo seu volume e pelo efeito que podem induzir nas estações de tratamento de águas residuais.

Até agora, a existência de várias associações que abordam a problemática ambiental associada aos detergentes têm orientado os seus objectivos no sentido de aumentar e alargar a base/suporte científico e o conhecimento relacionado com a avaliação do risco ambiental *dos tensoactivos-base* dos detergentes (CESIO, 2009).

2.2.2 Produção e utilização dos tensoactivos

Os tensoactivos assumem relevância tendo em conta o seu elevado volume de produção e utilização. São produzidos cerca de 10 milhões de toneladas/ano, grande parte destas substâncias químicas orgânicas após a sua utilização são descarregadas nas águas residuais urbanas ou industriais. Esta problemática associada às crescentes preocupações ambientais impõe que sejam equacionadas alternativas de tratamento dessas águas residuais (Eichhorn, 2001).

Ao longo dos anos, as estatísticas disponibilizadas por associações industriais, como por exemplo CESIO, relativamente à produção de tensoactivos na Europa Ocidental, têm fornecido uma visão geral da situação e eventuais progressos (CESIO, 2009).

A maioria dos detergentes produzidos é utilizada em limpezas domésticas (especialmente para a lavagem da roupa e lavagem da loiça) (RPA, 2006).

A Figura 2.3 mostra a produção total de tensoactivos utilizados em detergentes de 1994 até 2008, estes dados correspondem a estudos estatísticos efectuados em várias unidades industriais da Europa ocidental, que representam mais de 90% dos mercados europeus de tensoactivos. Os dados mostram que principal produção corresponde aos tensoactivos não iónicos, com aproximadamente 1250 kt de produção no ano 2008, seguidos dos aniónicos que atingiram cerca de 1200 kt. Por último, surgem os catiónicos e anfotéricos, com produções de 200 e 100 kt, respectivamente.

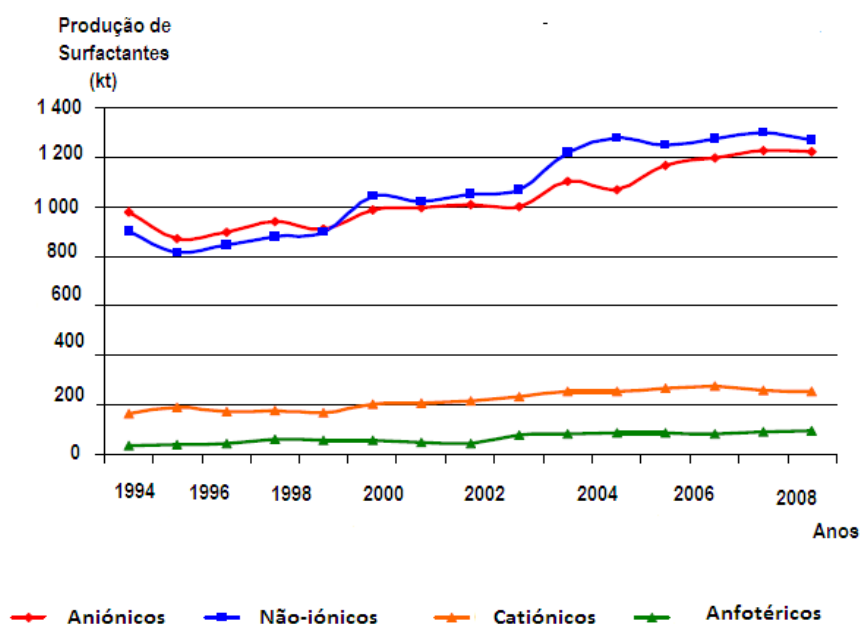


Figura 2.3 Produção de tensoactivos na Europa (1994-2008)
(Fonte: CESIO, 2009)

2.2.3 Biodegradabilidade dos tensoactivos (usados em detergentes)

Os tensoactivos são incluídos no grupo dos compostos xenobióticos e recalcitrantes são substâncias que não se encontram naturalmente no ambiente, mas que são produzidas pelo Homem muitas vezes através dos processos industriais. Portanto, são químicos antropogénicos, estranhos aos seres vivos. São geralmente persistentes à biodegradação e estão espalhados no meio ambiente através do uso generalizado dos produtos de consumo. Devido ao seu carácter sintético, as enzimas necessárias para a degradação total de xenobióticos não estão facilmente disponíveis na Natureza, dando lugar a uma remoção ineficiente da maior parte destes compostos em ETAR onde o principal sistema de tratamento instalado é um processo biológico (aeróbio para a fase líquida e anaeróbio para as lamas geradas).

Devido a um constante aumento de concentração destes compostos nas águas residuais urbanas e industriais tratadas, a sua descarga no meio receptor natural pode causar efeitos tóxicos para a vida aquática e constituir um risco para a saúde pública se alcançarem os cursos de abastecimento de água potável. Numerosas regulamentações da Comunidade Europeia têm sido estabelecidas nesta área. A maioria dos regulamentos, influencia a escolha das matérias-primas usadas na produção de detergentes de modo a que se reduzam os impactes ambientais associados a este sector industrial de actividade. Um dos regulamentos base que estabelece as linhas orientadoras para o sector é o Regulamento (CE) n.º 648/2004.

2.2.3.1 Regulamento (CE) n.º.648/2004 relativo aos detergentes

Em 31 de Março de 2004, a UE adoptou o Regulamento (CE) n.º 648/2004 do Parlamento Europeu relativo aos detergentes. O regulamento estabelece normas em termos do funcionamento do mercado interno dos detergentes. Prevê em simultâneo um elevado nível de protecção do ambiente e da saúde humana, através do estabelecimento de testes de biodegradabilidade das substâncias activas presentes nos produtos HP e LD o que permite a rotulagem dos detergentes, protegendo os consumidores de usos inadequados, e estabelecimento de metas para a redução de matérias activas de baixa biodegradabilidade para a formulação dos detergentes (RPA, 2006).

2.2.3.2 Controlo da biodegradabilidade dos tensoactivos

Baseado na protecção do ambiente, em especial do ambiente aquático, o regulamento (CE) n.º 648/2004 exige a biodegradabilidade dos tensoactivos usados em detergentes e estabelece os métodos de ensaio e as técnicas analíticas.

A biodegradação é um dos mais importantes mecanismos para total remoção dos produtos químicos do ambiente. É maneira de proceder natural de fazer desaparecer os resíduos através da quebra da matéria orgânica em nutrientes que podem ser capazes de ser utilizados por outros organismos. Assim, a capacidade dos produtos químicos para se biodegradarem é um princípio fundamental na interpretação de qualquer risco colocado por determinado produto químico no ambiente (www.lasinfo.org).

Assim, os testes de biodegradabilidade são ferramentas para avaliação do destino ambiental dos compostos químicos orgânicos. Inúmeros testes-padrão têm sido utilizados pelas indústrias, autoridades competentes e instituições científicas, para obter uma primeira caracterização dos compostos orgânicos em termos da sua degradação microbiana nas condições ambientais (Guhl e Steber, 2006).

Biodegradabilidade primária consiste na alteração estrutural (transformação) de um tensoactivo por mineralização. Neste processo inicial de degradação, a molécula do detergente é quebrada ou modificada. Esta fase é importante, pois, resulta na perda das suas propriedades tensioactivas (Merrettig-Bruns & Jelen, 2009). Por exemplo, a biodegradação primária do LAS transforma-o em SPC, um produto intermédio da sua biodegradação, este não é persistente (HERA, 2007: www.lasinfo.org).

Na legislação europeia existente para as substâncias activas presentes na formulação dos detergentes apenas é exigida a biodegradabilidade primária dos tensoactivos aniónicos e não iónicos, sob condições aeróbias (os catiónicos e anfotéricos não estão incluídos). O critério de aprovação do ensaio de biodegradabilidade primária corresponde a um nível mínimo de 80 %, medido em conformidade com os métodos de ensaio estabelecidos.

Biodegradabilidade final (Mineralização), este nível de biodegradação é alcançado quando o tensoactivo é totalmente degradado por microrganismos na presença de oxigénio, tendo como resultado a sua decomposição em dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O) e sais minerais (mineralização), e em novos constituintes celulares microbianos (biomassa).

Tomando o LAS como exemplo, é descrito por vários autores que a biodegradação final resulta da clivagem do anel aromático e conversão total do LAS e SPC em H_2O , CO_2 e biomassa.

De acordo com o regulamento é exigida a biodegradação última aeróbia dos tensoactivos nos detergentes, a fim de assegurar um elevado nível de protecção ambiental relativamente aos tensoactivos dos detergentes. Portanto, estes apenas serão considerados biodegradáveis se o nível de biodegradabilidade (mineralização) medido em conformidade com um dos ensaios for, no mínimo, de 60 % no prazo de 28 dias.

Também deve ser demonstrado que não contém substâncias químicas muito persistentes e /ou bioacumuláveis e/ou químicos com propriedades de disruptores endócrinos

Biodegradabilidade anaeróbia corresponde à degradação de substâncias orgânicas através dos microrganismos, na ausência de oxigénio (O_2). Enquanto o O_2 serve de aceitador de electrões no processo de biodegradação aeróbia, formando H_2O como produto final principal, o processo de degradação em sistemas anaeróbios dependem dos aceitadores de electrões alternativos, tais como sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) ou carbonato (CO_3^{2-}), formando sulfureto de hidrogénio (H_2S), azoto o molecular (N_2) e/ou amoníaco (NH_3) e metano (CH_4), respectivamente (ERASM, 1999).

Certas políticas de mercado utilizam a biodegradabilidade dos tensoactivos como critério para determinar a sua aceitabilidade a nível ambiental. A este respeito, e seguindo uma avaliação sistemática do risco decorrente da presença de tensoactivos não-degradáveis em vários compartimentos anaeróbios, foi

concluído que em contraste com os efeitos adversos observados na ausência de degradação aeróbia, a falta da degradação anaeróbia parece não estar relacionada com algum risco aparente para esses compartimentos ambientais. Pode ser concluído que a biodegradabilidade anaeróbia não deverá ser usada como critério adicional para aceitabilidade no ambiente de tensoactivos, usados nas formulações de detergentes, os quais são facilmente biodegradados em condições aeróbias (www.lasinfo.org).

2.2.4 Factores que condicionam a biodegradabilidade dos tensoactivos

O termo *biodegradabilidade* descreve a capacidade de uma substância orgânica sofrer biodegradação (NP 2201-4, de 1991). Considera-se que a aptidão de um dado composto para se biodegradar depende basicamente da sua natureza e estrutura molecular do composto e condições do meio (designadamente da temperatura e da disponibilidade de oxigénio).

2.2.4.1 Estrutura molecular

A biodegradabilidade dos tensoactivos é dependente de factores como: o comprimento da cadeia alquílica, linearidade, grau de ramificação e distribuição das ramificações ao longo da cadeia alquílica principal. Os ingredientes que possuem moléculas de cadeia longa degradam-se mais rapidamente que os de cadeia curta, embora as posições de grupos funcionais e ramificações também influenciem fortemente a velocidade de degradação. A distância entre o grupo hidrofílico e o grupo hidrofóbico também está correlacionada com a velocidade de biodegradação. Quanto maior a distância entre o grupo hidrofílico e a extremidade do grupo hidrofóbico maior a velocidade de degradação primária.

O aumento da ramificação do grupo hidrofóbico prejudica a biodegradação do composto. Por exemplo, o tensoactivo ABS (Figura 2.4) com cadeias ramificadas e, portanto, de difícil biodegradação pelas bactérias, foi sendo progressivamente substituído pelo LAS (Figura 2.4), constituído por cadeias alquílicas lineares, portanto sem ramificações, o que torna mais rápida a sua biodegradação pelos microorganismos (SDA, 2008; EPA, 2004, HERA, 2007). Deste modo, compostos como o ABS, foram proibidos em todos os países industrializados a partir de 1965 (Salager & Fernandez, 2004).

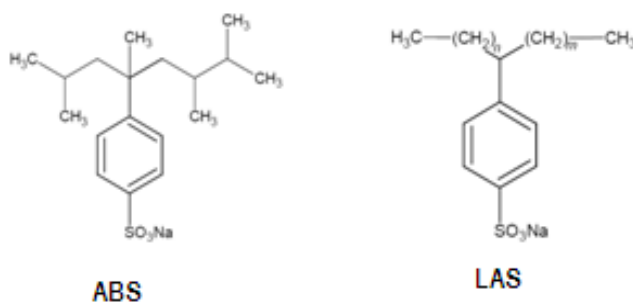


Figura 2.4 Estrutura molecular do ABS e do LAS

Deste modo, a selecção dos tensoactivos pelos produtores de detergentes, é feita não apenas por ser mais eficiente (razão custo-eficiência) e, versátil, mas também devido à sua segurança para o ambiente e saúde pública. De facto, depois de mais de 30 anos de utilização a nível mundial, nenhum impacto negativo significativo para o ambiente ou saúde humana foi verificado para o LAS (www.lasinfo.org).

2.2.4.2 Condições do meio

O comportamento dos diferentes tipos de compostos em termos da sua biodegradação é altamente específico, sendo este processo muito condicionado pelas condições no meio.

O elevado teor em água é o factor essencial em todos os processos biológicos. A temperatura e o pH são também parâmetros de controlo importantes pois influenciam o metabolismo dos microrganismos, e as cinéticas de biodegradação podem ser optimizadas em função de uma gama de temperatura específica e de pH. O crescimento da população microbiana depende, igualmente do teor de nutrientes (macro e micronutrientes) presentes no meio onde ocorre a biodegradação das substâncias em estudo (Merrettig-Bruns & Jelen, 2009).

Segundo Penteado, *et al.* (2006) no caso da biodegradação do LAS factores tais como a concentração de oxigénio dissolvido, agentes complexantes com tensoactivos catiónicos provenientes, por ex., de amaciadores de roupa, formação de sais insolúveis de cálcio e magnésio, presença de outros nutrientes orgânicos e variação do pH durante a degradação aeróbia., são determinantes para o processo.

Os resultados mostraram que o metabolismo microbiano em condições anaeróbias do LAS não é observado no intervalo de temperaturas termofílicas. A temperatura óptima de biodegradação do LAS é cerca de 40 °C. Experiências elaboradas no laboratório e em condições naturais indicam que o LAS degrada-se em elevada proporção em condições aeróbias. O LAS é geralmente considerado biodegradável em ambientes aeróbios e persistentes em ambientes anaeróbios. A razão pela qual a biodegradação do LAS é limitada às condições aeróbias é porque o oxigénio molecular é necessário para a primeira etapa do processo de biodegradação. (Sanz *et al.*, 2006).

2.2.4.3 Natureza dos microrganismos

Muitos tensoactivos provocam a inibição dos microrganismos, esta também pode ser causada por compostos ou metabolitos da sua degradação (Eichhorn, 2001; IUSE, 2003).

Os principais agentes da degradação dos tensoactivos são as bactérias. Uma bactéria ou uma mistura (consórcio) de bactérias aeróbias (biomassa activa) presentes nos tanques de arejamento para o tratamento de águas residuais ricas em tensoactivos são capazes de destruir as propriedades das

moléculas de tensoactivos e utilizar os produtos da sua ruptura como fonte de carbono e energia (Aloui *et al.*, 2009).

Em oposição à biodegradação aeróbia, onde os compostos orgânicos muitas vezes podem ser mineralizados por um tipo de microrganismos, a biodegradação anaeróbia de um composto até à sua mineralização requer a cooperação de diferentes tipos de microrganismos. A cultura mista funciona como uma cadeia alimentar, onde os metabolitos produzidos por uns organismos são o substrato de outros (IUSE, 2003).

2.2.4.4 Toxicidade dos tensoactivos

Tal como foi referido para a biodegradação dos tensoactivos (2.2.3.1) a toxicidade destes compostos também depende da sua estrutura molecular.

Os tensoactivos são relativamente tóxicos para os microrganismos vivos. As reacções de adsorção que ocorrem na superfície activa contribuem para a disrupção das biomembranas e desnaturação das proteínas, causando assim efeitos adversos nos organismos aquáticos (Eichhorn, 2001; Romanelli *et al.*, 2006). Nos microrganismos, a adsorção dos tensoactivos causa a despolarização das membranas celulares e consequentemente diminui a absorção de nutrientes presentes no meio aquoso (Aloui *et al.*, 2009).

Resultados de testes ecotoxicológicos indicam que as respostas são variáveis para os diferentes organismos utilizados, como os peixes, *Daphnia*, algas ou bactérias (Eichhorn, 2001; Penteado *et al.*, 2006). Estudos realizados com os vários componentes utilizados na formulação dos detergentes verificaram que os tensoactivos são responsáveis por 10,4 a 98,8% da toxicidade dos organismos seleccionados para a realização dos testes. (Penteado *et al.*, 2006).

Problemas específicos estão associados aos tensoactivos com biodegradação insuficiente, os quais são apenas parcialmente degradáveis sob condições aeróbias combinado com a formação de metabolitos persistentes. Este é o caso do tensoactivo 4-nonilfenol que foi identificado como um produto cuja degradação origina produtos intermédios (metabolitos) tóxicos e, apresentando propriedades que permitem imitar o papel das hormonas (Lara-Martin *et al.*, 2008).

O tensoactivo aniónico, LAS, tem sido encontrado tanto em rios onde são descarregados os efluentes municipais como nos sistemas de abastecimento de água para consumo humano. Os organismos (peixes, crustáceos e algas) cujo habitat é perturbado pela descarga das águas residuais podem potencialmente bioacumular os LAS (Venhuis e Mehrvar, 2004).

2.2.5 Produtos com Rótulo Ecológico

O Rótulo Ecológico Europeu criado em 1992 tem como objectivo central a promoção de produtos mais respeitadores para o ambiente, os ditos “amigos do ambiente”. Estes produtos têm como símbolo identificador a *EU-Flower* (Figura 2.5).

Os critérios de certificação estão definidos a nível europeu, partindo de uma base de soluções ecológicas (*eco-balance*) e através dos critérios que são aplicados uniformemente a toda a comunidade europeia. A gestão é elaborada pelo Comité do Rótulo Ecológico da União Europeia (CREUE) e conta com o apoio da Comissão Europeia e de todos os Estados-Membros da União Europeia e do Espaço Económico Europeu (EEE). Os membros do comité do rótulo ecológico incluem representantes da indústria, de organizações de protecção do ambiente e de organizações de consumidores.



Figura 2.5 Símbolo do rótulo ecológico (*EU-Flower*)

Existem 25 categorias de produtos para as quais se pode solicitar a EU-Flower: os produtos de limpeza de uso geral, produtos para lavagem automática da louça, detergentes para lavagem manual de louça e detergentes para lavagem manual de roupa (www.eco-label.com).

A Norma Europeia ISO 14001-2004 certifica que o fabricante dos produtos cumpre todas as Normas Meio Ambientais existentes, tanto na, fabricação como nos últimos resíduos que se podem gerar. É uma norma auditável, centrada no meio ambiente.

A associação de fabricantes de detergentes europeus (AISE) desenvolveu uma certificação conhecida como a “Carta para uma limpeza Sustentável” para os produtos de lavagem de roupa, pavimentos, lavagem de louça e de limpeza geral, colocando maior ênfase no correcto uso dos detergentes, evitando, por exemplo, sobre dosagens e fazendo com que se usem de uma forma segura

2.3 OS EFLUENTES DAS INDÚSTRIAS DE PRODUTOS HP E LD

2.3.1 Caracterização dos efluentes provenientes das indústrias de produtos HP e LD

Os maiores pontos de produção de águas residuais nos processos de fabricação de detergentes são os processos de lavagem (Liu e Lipták, 1999). Deste modo, a carga poluente deste tipo de águas residuais é maioritariamente devida aos resíduos de produtos dos reactores onde se formulam os detergentes, os quais têm de ser lavados de forma a utilizá-los para o fabrico de outros produtos.

Os caudais das águas residuais descarregadas pelas indústrias HP e LD depende basicamente da frequência de realização das operações de lavagem e limpeza, e da forma como estas são efectuadas.

De acordo com Jun-Wang *et al.*, (2008) as principais características qualitativas dos efluentes gerados neste tipo de indústrias incluem: elevadas concentrações de tensoactivos e de carência química de oxigénio (CQO) como se ilustra no Quadro 2.2

Quadro 2.2 Caracterização da água residual de uma indústria de detergentes

| Parâmetro | Água residual | Valor – limite para descargas industriais ^{a)} |
|---|---------------|---|
| CQO (mg.L ⁻¹) | 1500 ± 47 | 100 |
| CBO₅ (mg.L ⁻¹) | 332 ± 13 | 20 |
| SS (mg.L ⁻¹) | 213 ± 8 | 70 |
| LAS (mg.L ⁻¹) | 490 ± 11 | 5 |
| Óleos e gorduras (mg.L ⁻¹) | 129 ± 5 | 10 |
| pH | 8,0 ± 0,1 | 6-9 |

a) Valores permitidos para descargas industriais na Província Guangdong na China, baseados no DB44/26-2001.

Fonte: Jun-Wang *et al.*, (2008)

As características e composição média das águas residuais de uma indústria de cosméticos situada na Tunísia são apresentadas no Quadro 2.3

Quadro 2.3 Características da água residual de uma indústria de cosméticos

| Parâmetros | Água residual industrial | Valor – limite para descargas industriais |
|---|--------------------------|---|
| Tensoactivos aniônicos (mg L ⁻¹) | 3148 ± 36 | -- |
| pH | 6,77 | 6,5-9,0 |
| CQO (mg L ⁻¹) | 11 423 ± 460 | <1000 |
| CBO₅ (mg L ⁻¹) | 625 ± 48 | <400 |
| CBO₅/CQO | 0,22 | -- |
| ST (g L ⁻¹) | 15 ± 1 | -- |
| SV (g L ⁻¹) | 13 ± 1 | -- |
| SST (mg L ⁻¹) | 250 ± 18 | <400 |
| SSV (mg L ⁻¹) | 100 ± 8 | -- |
| Gorduras (mg L ⁻¹) | 600 ± 46 | -- |
| N_{total} (mg L ⁻¹) | 113 ± 7 | <100 |

Fonte: (Aloui, *et al.*, 2009).

O valor de CQO é igual a 11 423 mgL⁻¹, o que demonstra uma elevada carga orgânica da água residual industrial. Uma grande parte da matéria orgânica é constituída por tensoactivos aniônicos atingindo uma concentração de cerca de 3148 mgL⁻¹. O principal tensoactivo usado nesta fábrica é o tensoactivo aniónico SLES. O pH da água residual ronda a neutralidade. A CBO₅ é relativamente baixa, como resultado da baixa biodegradabilidade do efluente. Os parâmetros analisados para esta água residual excedem largamente os limites legais de descarga das águas (Quadro 2.3) (Aloui, *et al.*, 2009).

A elevada diversidade de matérias-primas e os esquemas de produção, reflectem a variedade e complexidade dos efluentes gerados por estas indústrias. Como resultado, as indústrias são afectadas com problemas na avaliação das características dos efluentes e consequentemente problemas na definição de tecnologias de tratamento para controlo da poluição (Mahvi *et al.*, 2004).

Em geral estas águas residuais contêm elevadas concentrações de tensoactivos e produtos clorados, substâncias empregues na formulação dos detergentes e desinfectantes (Araújo *et al.*, 2008). Algumas indústrias deste ramo separam as águas residuais contendo tensoactivos das águas residuais com cloro de forma a melhorar a eficiência do tratamento de cada uma delas.

2.3.2 Impacte dos efluentes no meio receptor

Os detergentes são principalmente descarregados no meio aquático através do tratamento de águas residuais. A descarga de elevadas concentrações de diferentes classes de tensoactivos, nos ambientes aquáticos, através das infra-estruturas de tratamento de águas residuais (ETAR) urbanas e actividades

industriais/navais ou directamente através de situações em que não exista qualquer tipo de sistema de tratamento causa problemas toxicológicos aos organismos vivos nos meios aquáticos e terrestres (ERASM, 1999; Lara-Martin *et al.*, 2008; Romanelli *et al.*, 2006).

Um dos problemas que resultam da poluição causada pelos tensoactivos inclui a habilidade destes de aumentar a solubilidade de outros compostos orgânicos tóxicos nos solos e quando adsorvido às lamas provenientes das ETAR podem dificultar a operação de desidratação e ter um impacto negativo quando aplicadas aos solos (Venhuis & Mehrvar, 2004).

A descarga destes efluentes líquidos no meio hídrico sem qualquer controlo ou tratamento vai gerar impactes significativos no meio receptor uma vez que a presença de matéria orgânica gera uma elevada actividade microbiológica. Como estes processos de biodegradação são essencialmente aeróbios, o teor de oxigénio dissolvido no meio onde se dá a descarga pode baixar drasticamente, provocando a morte de organismos aquáticos. Desta forma, a descarga de efluente com elevado teor em sólidos dissolvidos pode provocar um aumento da salinidade do meio receptor, turvação associada à proliferação de microrganismos ou a eutrofização do meio hídrico. Um efluente com elevado teor de fosfatos pode provocar um excesso de nutrientes no ambiente aquático que, por sua vez, pode levar a problemas de eutrofização.

Na tentativa de minimizar os impactes ambientais causados pela descarga descontrolada de efluentes, e sem qualquer tratamento para o domínio hídrico foram fixados valores limites de emissão (VLE), pelo Decreto-lei nº 236/98, conforme se apresenta no Quadro 2.4.

Quadro 2.4 Valores limite de emissão nas descargas de águas residuais

| Parâmetros | VLE (mg/L) |
|---|----------------------------|
| CQO | 150 |
| pH | 6,0-9,0 |
| SST | 60 |
| CBO₅ (20 °C) | 40 |
| Fósforo total | 10,3 ou 0,5 ^(a) |
| Detergentes (sulfato de lauril e sódio) | 2,0 |
| ^(a) 3 (em águas que alimentem lagoas ou albufeiras); 0,5 (em lagoas ou albufeiras) | |

Fonte: Decreto-lei nº 236/98

O Decreto-lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos.

2.4 GESTÃO DOS EFLUENTES LÍQUIDOS GERADOS

Com as crescentes imposições dos diversos mercados, as empresas têm de se tornar cada vez mais competitivas. Um dos factores para uma elevada competitividade é a gestão adequada das águas residuais resultantes do processo produtivo, uma vez que as indústrias se encontram cada vez mais sobre pressão para reduzir o volume e a toxicidade dos seus efluentes. Esta gestão passa por tomar medidas internas, tais como, redução drástica das descargas líquidas e monitorização eficaz de derrames.

Como foi referido no ponto anterior, os efluentes gerados nas indústrias HP e LD, antes de serem descarregados para o meio hídrico, têm que ser sujeitos a tratamentos que permitam baixar a carga poluente para que se cumpram os valores impostos pela legislação. Para tal, as empresas têm vindo a proceder ao tratamento destes efluentes em estações de tratamento de águas residuais industriais (ETARI) antes de ser lançadas nos colectores municipais ou no meio receptor natural.

2.4.1 Tecnologias de Tratamento de Efluentes de Indústrias de HP e LD

A descarga de águas residuais são o veículo pelo qual a matéria orgânica entra no meio hídrico, gerando estes poluentes impactes ambientais negativos no meio receptor, é necessário aplicar tecnologias de tratamento que permitam remover as substâncias orgânicas das águas residuais.

Existem várias opções de tratamento em função do tipo de actividade, das características quantitativas e qualitativas das águas residuais, da localização do sistema e da área disponível, dos factores económicos e principalmente do objectivo de qualidade que se pretende atingir. O tratamento a efectuar, tem de estar dimensionado, de modo a que a descarga directa do efluente final, seja feita com a qualidade que este tem legalmente que apresentar. Geralmente um sistema de tratamento envolve processos físicos, químicos e/ou biológicos.

Neste ponto serão abordadas algumas das tecnologias utilizadas no tratamento de efluentes de indústrias HP & LD. No entanto, não se efectuou uma descrição muito exaustiva das mesmas, fazendo-se apenas referência a alguns casos práticos e aos resultados obtidos.

2.4.1.1 Processos de Tratamento Físico-Químicos

Nos próximos parágrafos serão referidos alguns ensaios laboratoriais que já foram efectuados, no tratamento de efluentes provenientes destas indústrias, bem como os resultados obtidos.

Coagulação/Floculação

No estudo efectuado por Mahvi *et al.*, (2004), foi aplicado um método químico de forma a reduzir a concentração de detergentes nas águas residuais.

Este tratamento tem como objectivo a desestabilização dos colóides os quais podem ser quebrados pelos processos tais como a precipitação, coagulação e floculação.

Neste trabalho foram utilizados agentes coagulantes tais como a cal, cloreto férrico e de alumínio, de forma a estudar as eficiências destes na remoção de componentes orgânicos, nomeadamente a carência química de oxigénio e os detergentes (expressos em mg MBAS/L) da água residual. Os resultados obtidos nesta investigação encontram-se resumidos no Quadro 2.5.

Quadro 2.5 Reagentes e respectivas eficiências de remoção de CQO e de detergentes

| Reagente | pH óptimo | Dose óptima (mg L ⁻¹) | Eficiência de remoção (%) | |
|---------------------|-----------|--------------------------------------|---------------------------|------|
| | | | CQO | MBAS |
| Cal | 11 | 500 | 21 | 17 |
| Cloreto de Alumínio | 8 | 900 | 37 | 28 |
| Cloreto férrico | 12 | 100 | 89 | 80 |

Fonte: Mahvi *et al.*, (2004).

Entre os três coagulantes utilizados a maior eficiência de remoção de CQO e detergentes foi encontrada com adição de 100 mg L⁻¹ de cloreto férrico (Mahvi *et al.*, 2004).

Radiação ionizante

A radiação ionizante tem demonstrado elevada eficiência na decomposição de substâncias orgânicas e contaminantes ambientais presentes nos efluentes urbanos e industriais. A eficiência deste processo de tratamento pode ser avaliada por testes de toxicidade, utilizando-se organismos aquáticos (Moraes *et al.*, 2004). Ensaio de toxicidade aguda e de toxicidade crónica, permitiram avaliar a eficiência da irradiação com feixe de electrões na redução da toxicidade do LAS (Romanelli *et al.*, 2006).

No estudo efectuado por Romanelli *et al.* (2006) a concentração inicial do LAS na solução era 100 mg/L, esta foi sendo progressivamente reduzida após a aplicação de várias doses de radiação ionizante. O Quadro 2.6 mostra os resultados da degradação do LAS em função das diferentes doses de radiação ionizante aplicada.

Quadro 2.6 Radiação ionizante aplicada e valor da concentração do LAS

| Radiação (kGy) ^(a) | Concentração de LAS (mgL ⁻¹) |
|-------------------------------|--|
| 3,0 | 13,78 |
| 6,0 | 6,47 |
| 9,0 | 4,43 |
| 12,0 | 2,55 |

^(a) (kGy) = quilogray 1 Gray = 1 Joule de energia /Kg

Fonte: Romanelli et al. (2006)

Estes resultados permitiram concluir que a degradação do LAS pode ser promovida utilizando radiação ionizante. Quanto maior for a dose de radiação aplicada, maior a redução da concentração do tensoactivo alcançando-se eficiências de remoção de 86 a 94% para as doses de radiação entre 3,0 kGy e 12,0 kGy, respectivamente.

Neste trabalho também foram realizados testes de toxicidade aguda e crónica. Os organismos utilizados para avaliação da toxicidade causada pelo tensoactivo aniónico (LAS) foram a *Daphnia similis*, *Vibro fischeri* e *Ceriodaphnia dubia*. Os resultados obtidos demonstraram redução da toxicidade aguda entre 30,0 e 67,0% e entre 47,0 e 65,0% da toxicidade crónica, utilizando-se, respectivamente, as doses de radiação 3,0 kGy, 6,0 kGy, 9,0 kGy e 12,0 kGy. As doses 3,0 kGy e 6,0 kGy foram as que demonstraram maior eficiência para reduzir a toxicidade do LAS.

Em suma, a radiação ionizante utilizada neste trabalho apresentou elevada eficiência tanto na remoção de detergentes como na redução da toxicidade do LAS. A toxicidade elevada apresentada pelo LAS demonstra a importância de estudar novas tecnologias de tratamento de efluentes, melhorando o comportamento desse efluente antes de passar pelo tratamento biológico convencional, baseado na decomposição por microrganismos aeróbios ou anaeróbios (Romanelli et al, 2006).

Oxidação com o Reagente de Fenton

O processo de oxidação com o reagente de Fenton tem sido estudado por diferentes investigadores como uma alternativa viável para o tratamento de diferentes tipos de águas residuais industriais (Aloui et al., 2009).

A destruição química dos tensoactivos através de métodos convencionais, tais como a coagulação, oxidação ou oxidação com reagente de Fenton têm sido descritas por muitos autores (Gaca et al., 2005). O processo de tratamento por oxidação catalítica, a adição do reagente de Fenton combinado com o peróxido de hidrogénio ou com ozono tem sido testado no tratamento de águas residuais com elevadas concentrações de tensoactivos (Gaca et al, 2005).

A reacção de Fenton, definida como a geração catalítica de radicais hidroxilo a partir da reacção em cadeia entre o ião ferroso (Fe^{2+}) e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), em meio ácido, tem demonstrado ser bastante eficiente na oxidação de compostos orgânicos tóxicos e de difícil biodegradabilidade

Os resultados do estudo mostraram que o ABS é facilmente degradado pelo reagente de Fenton. O grau de degradação depende das proporções entre o H_2O_2 e os iões de Fe^{2+} . Os melhores resultados no processo de degradação foram obtidos através da aplicação de um excesso de H_2O_2 relativamente à concentração do ião Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 5:1$). Compostos orgânicos de cloro foram identificados enquanto se aplicava o reagente de Fenton na presença de iões cloreto. A formação de compostos organoclorados durante o processo de tratamento com o reagente de Fenton pode constituir uma restrição à aplicação deste reagente no tratamento deste tipo de efluentes (Gaca *et al.*, 2005).

2.4.1.2 Processos de Tratamento Biológicos

A maioria das actividades industriais produz elevadas quantidades de diferentes poluentes em relação a substâncias orgânicas e específicas. A água residual resultante contém uma grande quantidade de substâncias químicas com diferentes estruturas. Parte das substâncias químicas usadas no processo industrial são descarregadas com as águas residuais, originando fluxos concentrados incluindo poluentes específicos. Além disso, a existência de compostos tóxicos e inibitórios causam problemas graves nos tratamentos biológicos (Cokgor *et al.*, 2009).

Processos de Tratamento Aeróbios

Os processos aeróbios exigem a presença de oxigénio molecular para cumprirem devidamente os processos metabólicos. Na estabilização aeróbia de um substrato orgânico as reacções catabólicas produzem energia que é em parte utilizada nas funções metabólicas celulares do tipo da manutenção utilizada na biossíntese, sendo uma parte também dissipada.

Existem vários factores que afectam os processos biológicos, entre os quais a necessidade de nutrientes, a temperatura (que se deve manter quanto possível constante), a toxicidade (derivada principalmente pela concentrações elevadas de compostos orgânicos, pela presença de metais pesados e pela existência de sais, principalmente os de cloro), o pH (quanto possível manter a sua neutralidade) e a presença ou ausência de oxigénio, conforme o tipo de respiração apresentada.

Os principais processos aeróbios podem ser divididos em reactores de filme fixo (leitos percoladores e sistema de biodiscos), reactores de crescimento suspenso (Lamas activadas, Lagoas de estabilização e Lagoas arejadas).

Processos de Tratamento Anaeróbios

O processo de digestão anaeróbia é considerado uma tecnologia apropriada para o tratamento de águas residuais industriais (Mensah e Forster, 2003).

Os tratamentos anaeróbios são utilizados para a degradação e decomposição de sólidos orgânicos ou para decomposição de substâncias orgânicas solúveis até à forma de produtos finais gasosos, o metano e o dióxido de carbono.

A maioria dos sistemas de digestão anaeróbia usados pelas indústrias está associada a resíduos facilmente biodegradáveis como os que derivam das indústrias alimentares. Contudo, o processo também pode ser aplicado em águas residuais mais complexas. Um dos problemas relacionados com estas águas residuais mais complexas é o facto de estas conterem materiais que são tóxicos para o processo de digestão anaeróbia. Por exemplo, os detergentes, geralmente são referenciados como inibidores do processo da digestão anaeróbia, pois dificultam a actividade acidogénica e metanogénica (Penteado et al., 2006; ERASM, 1999; Mensah e Forster, 2003).

O estudo efectuado por Araújo *et al.* (2008) teve como base a caracterização de uma água residual de uma indústria de detergentes e produtos de higiene pessoal, em termos de: pH, CBO, CQO fósforo e SST, tensoactivos aniónicos, os respectivos valores médios são apresentados no Quadro 2.7.

Quadro 2.7 Características de uma água residual

| Parâmetro | Valor |
|---------------------------------|-------------|
| pH | 1.0-12.0 |
| CQO (mg/L) | 1,000-5,000 |
| CBO ₅ (mg/L) | 700 – 1500 |
| Fósforo (mg/L) | 2,0-2,5 |
| SST (mg/L) | 1450-1440 |
| Det _{aniónicos} (mg/L) | 100-600 |

Fonte: Araújo *et al.* (2008)

As características da água residual são muito variáveis ao longo do ciclo de produção, pois depende do tipo de produtos formulados, número de encomendas e de outras externalidades. Em geral, estas águas residuais contêm elevadas concentrações de tensoactivos, substâncias utilizadas na formulação de detergentes e desinfectantes (Araújo *et al.*, 2008).

Dentro dos possíveis tratamentos alternativos para uma água residual proveniente deste tipo de indústria são os tratamentos anaeróbios. Dos vários reactores que existem o mais usado para este efeito são os reactores híbridos. O reactor UASB (Upflow Anaerobic sludge blanket) é o mais utilizado

e, onde se tem desenvolvido um grande número de estudos. Este tipo de reactor desenvolve um biofilme com as colónias de bactérias anaeróbias que se adsorvem à camada granular de lama que serve de material de suporte (Araújo et al., 2008).

A secção do reactor híbrido onde se desenvolve o biofiltro aumenta a superfície disponível para o crescimento bacteriano e, o que faz com que aumente o tempo de contacto entre microrganismos e os constituintes recalcitrantes da água residual (Araújo et al., 2008).

O reactor híbrido provou ser eficiente no tratamento de águas residuais provenientes de indústrias de produtos de HP e LD quando opera com uma carga orgânica entre 0,6 a 2,0 kg CQO/m³ d. Eficiências médias de remoção de CQO de 77%, 72% e 80% foram obtidas com tempos de retenção hidráulica (TRH) de 50, 40 e 60h, respectivamente. A remoção de CBO₅ foi de aproximadamente 90% para todos os TRH estudados (Araújo et al., 2008).

O efluente produzido no reactor sai límpido, com uma turbidez perto dos 100 NTU. A média de produção de biogás oscila entre 0,32 L/g CQO, para diferentes gamas de carga orgânica com a carga orgânica aplicada. O reactor híbrido provou ser, igualmente eficiente na remoção de SST e SSV, alcançando-se uma remoção média de 92% (Araújo et al., 2008).

2.4.1.3 Processos de Tratamento Combinados

Tratamento da água residual combinando a Oxidação de Fenton e o Processo Biológico Aeróbio

Jun-Wang et al. (2008) apresentaram um sistema de tratamento integrado resultante da combinação de um pré-tratamento com o reagente Fenton com um tratamento biológico aeróbio aplicado ao tratamento de um efluente de uma indústria de produção de detergentes, tendo obtido rendimentos de remoção de CQO e LAS de cerca de 94% e 99%, respectivamente.

As condições óptimas de operação encontradas para a oxidação de Fenton são 600 mg Fe²⁺, 120 mg H₂O₂, durante 40 min. Este tratamento é fiável para águas residuais com elevada concentração de tensoactivos, permitindo o decréscimo de CQO e LAS. Apresentando uma elevada correlação entre a remoção de CQO e LAS ($r = 0,99$ e $r = 0,98$). Neste estudo, foi igualmente investigada a eficiência de remoção de CQO, utilizando 3 tratamentos diferentes (Quadro 2.8) os quais revelaram que uma pequena quantidade de H₂O₂ aumenta significativamente a proporção e extensão da biodegradabilidade da água residual.

Quadro 2.8 Diferentes tratamentos aplicados à água residual

| | Fe ²⁺ | H ₂ O ₂ | CQO _b /CQO ^(a) |
|---|------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Tratamento 1 (Reagente Fenton) | 600 | 60 | 0,9 |
| Tratamento 2 (Reagente Fenton) | 600 | 120 | 0,7 |
| Tratamento 3 (Coagulação/floculação) | 600 | ---- | 0,6 |

^(a) CQO_b, é o CQO total que pode ser removido no teste de *Zahn–Wellens*

Fonte: Jun-Wang et al. (2008)

Os efluentes das indústrias LD e HP, têm como resultado da elevada concentração de tensoactivos “residuais” a formação excessiva de espuma durante o processo de biooxidação, o que dificulta o mesmo. Dentro do contexto deste tipo de efluentes, um outro aspecto importante, diz respeito a que se houver uma quantidade elevada de tensoactivos na água residual, após a aplicação do tratamento 3, é impraticável tratar a água directamente por processo biológico aeróbio devido aos problemas de formação excessiva de espumas. Sendo assim, esta combinação tende a aumentar a biodegradabilidade do efluente, facilitando o tratamento aeróbio (Jun -Wang et al, 2008).

Tratamento electroquímico combinado com a oxidação com o reagente de Fenton

Neste sentido, os processos de oxidação avançada com reagente Fenton podem ser usados como pré-tratamento, tornando determinados compostos orgânicos mais biodegradáveis, susceptíveis de serem degradados num tratamento biológico subsequente. No Quadro 2.9 resume-se a eficiência de diferentes tecnologias de tratamentos aplicados a uma água residual típica de uma unidade de produção de detergentes.

O tratamento biológico do efluente industrial, bem como os pré-tratamentos através de diferentes processos físico-químicos mostram que os melhores resultados foram obtidos para o tratamento electroquímico combinado com a oxidação com o reagente de Fenton.

Portanto, este é viável como tecnologia de tratamento de águas residuais industriais com elevada quantidade de tensoactivos e compostos orgânicos, permitindo uma remoção elevada dos tensoactivos (Quadro 2.9). Também é eficaz no aumento da biodegradabilidade das águas residuais com concentrações elevadas de tensoactivos. (Aloui *et al.*, 2009).

Quadro 2.9 Características da água residual industrial antes após diferentes tratamentos (valores médios)

| Parâmetros | Efluente industrial | Efluente ⁽¹⁾ | Efluente ⁽²⁾ | Efluente ⁽³⁾ |
|--|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Tensoactivos aniónicos (mgL ⁻¹) | 3148±36 | 1290±16 | 0 | 0 |
| Remoção tensoactivos aniónicos (%) | ----- | 53,3 | 100 | 100 |
| pH | 6.77 | 7,4±0,22 | 7,77±0,32 | 8,2±0,28 |
| CQO | 11423±460 | 5795±230 | 782±48 | 435±34 |
| Remoção CQO (%) | ----- | 37,3 | 93,2 | 96,2 |
| CBO ₅ | 625±48 | ----- | ----- | ----- |
| CBO ₅ (com adição de um consórcio de bactérias (<i>C.braaki</i>)) | 2500±160 | 1220±85 | 312±24 | 180±16 |
| Remoção CBO ₅ (%) | ----- | 51,2 | 87,5 | 92,8 |
| CBO ₅ /CQO | 0,22 | 0,21 | 0,40 | 0,41 |
| SST (mg/L) | 250±18 | ----- | 50±4 | 35±3 |
| SSV | 100±8 | ----- | ----- | ----- |

(1) Após a coagulação utilizando cal e alumínio.

(2) Após o tratamento electroquímico e oxidação com reagente de Fenton

(3) Após o Tratamento electroquímico e oxidação com reagente de Fenton e tratamento biológico.

Fonte: Aloui et al., 2009.

3 METODOLOGIA DO TRABALHO EXPERIMENTAL

Este capítulo é reservado à descrição da metodologia adoptada no desenvolvimento do trabalho experimental, no sentido de alcançar os objectivos propostos. Apresentam-se os parâmetros, métodos de análise e o procedimento utilizado no tratamento dos resultados.

3.1 DESCRIÇÃO DO CASO DE ESTUDO

O presente estudo foi desenvolvido numa indústria de produtos de higiene pessoal (HP) e produtos de limpeza doméstica (LD), onde está implementada uma estação de tratamento de águas residuais industriais (ETARI), na qual foi monitorizada a biodegradabilidade dos SLES (tensoactivos aniónicos), ao longo do processo de tratamento dos fluxos que compõem as águas residuais industriais, procurando estabelecer relações entre *parâmetros - chave* de avaliação do teor de matéria orgânica expressa em termos de carência química de oxigénio (CQO) e da carência bioquímica de oxigénio (CBO) com os tensoactivos aniónicos.

Paralelamente, foram realizados ensaios à escala laboratorial para avaliação da biodegradabilidade das águas residuais geradas na indústria de detergentes objecto de estudo tendo como padrão soluções sintéticas de SLS e SLES. Foram, adicionalmente, monitorizados os parâmetros, pH, condutividade eléctrica (CE), sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos dissolvidos totais (SDT) e sólidos voláteis totais (SVT).

3.1.1 A INDÚSTRIA BUDELPACK ALVERCA

A unidade industrial Budelpack Alverca, objecto deste estudo iniciou a sua actividade de produção em 1959, tem concentradas as suas operações fabris na zona industrial do Sobralinho, concelho de Vila Franca de Xira, freguesia de Alverca do Ribatejo, numa zona adjacente à linha – férrea (Figura 3.1).

Actualmente, produz e comercializa produtos que vão desde os produtos de limpeza doméstica (detergentes para a louça e lava - tudo, lixívia, detergentes para a roupa etc.), aos produtos de higiene pessoal (géis de banho, champôs, amaciadores para o cabelo).



Figura 3.1 Fábrica da Budelpack em Alverca

A indústria em causa é composta por zonas distintas com vários sub-sistemas:

- **Central de tratamentos de águas (CTA);** onde se promove o tratamento da água por tecnologia de membranas para se obter uma água de elevada qualidade para a formulação dos produtos.
- **Zona industrial**
 - Recepção de matérias-primas; compreende as etapas de descarga das matérias-primas,
 - Fabrico; onde se faz a formulação dos produtos em vários misturadores
 - Tanques de armazenamento de bases e lixívias;
 - Linhas de enchimento;
- **Laboratórios;**
- **Refeitório; Balneários e WC;**
- **Estação de tratamentos de águas residuais industriais (ETARI).**

No âmbito do estudo desenvolvido pelo ISA/ADISA, relativo ao projecto para implementação de um plano de gestão do uso eficiente da água na Budelpack Alverca realizado em paralelo com o presente estudo, foram previamente recolhidas várias informações acerca da unidade fabril. Esta compilação permitiu identificar os processos industriais responsáveis pela produção de efluente industrial; reconhecimento dos principais problemas., nomeadamente nos processos de enchimento e processos de lavagem das linhas, sobre os quais se poderiam actuar de forma a minimizar, quer as perdas de produto, quer o consumo de água.

3.1.2 A ETARI da Budelpack Alverca

A Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) foi implementada numa área contígua à unidade fabril como se ilustra na Figura 3.2 tendo sido dimensionada para o caudal de 60 m³/dia. A actividade da ETARI da Budelpack iniciou-se em 1995. À estação de tratamento são

conduzidos os efluentes industriais gerados na unidade fabril onde são depurados até se alcançarem os níveis de qualidade previamente estabelecidos. As lamas produzidas são destinadas a compostagem através de operador licenciado.



Figura 3.2 Estação de Tratamento de Efluentes da Budelpack (ETARI)

Como já foi referido, durante a fase de amostragem deste trabalho estava a ser implementado um “Projecto para a implementação de um plano de gestão do uso eficiente da águas”, elaborado por uma equipa do ISA/ADISA na Budelpack.

O relatório realizado no âmbito deste projecto serviu de base bibliográfica, disponibilizando informações relevantes para a compreensão da produção de águas residuais (industriais e urbanas) (Duarte, 2008).

De acordo com os dados fornecidos pelo projecto, o caudal diário médio afluente à ETARI (E_1) (antes e após a implementação das medidas de minimização), bem como as reduções alcançadas em termos de CQO expresso em concentração (mg/L), do efluente industrial encontram-se apresentadas no Quadro 3.1

Quadro 3.1 Concentração em termos de CQO e Caudal médio diário da ETARI do efluente E_1

| | Data | CQO (mg/L) | Caudal médio (m ³ /dia) |
|--|---------------------|---------------|---------------------------------------|
| Pré-Implementação de medidas de minimização | 22-Jan a 15-Fev/08 | 22 400 | 33,0 |
| Pós -Implementação medidas de minimização | 17-Mar e 9 de Abril | 19 107 | 18,7 |

3.2 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE TRATAMENTO IMPLEMENTADO NA ETARI

O efluente industrial é conduzido para a Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI). O processo de tratamento adoptado na ETARI pode dividir-se em várias fases distintas, ilustradas na Figura 3.3.

O processo de tratamento tem como entradas **(1) efluente da produção de detergentes HP e LD**, proveniente das águas de lavagem das linhas de produção dos detergentes HP e LD; **(2) efluente de produtos com cloro activo**, águas de lavagem das linhas de produção de produtos com cloro activo; os quais são sujeitos a arejamento para eliminação do cloro activo.

3.2.1 Tratamento da Fase Líquida

O tratamento da fase líquida relativa ao efluente de detergentes (Fluxo 1) é a fase mais importante no processo de tratamento que se desenvolve na ETARI, sendo este o ponto central deste trabalho.

O esquema de tratamento da fase líquida relativa ao efluente de detergentes HP e LD (Fluxo 1) compreende as seguintes etapas e operações: “Armazenamento”, “Bioxidação”, “Tratamento Físico-Químico” e “Filtração”.

Metodologia do trabalho experimental

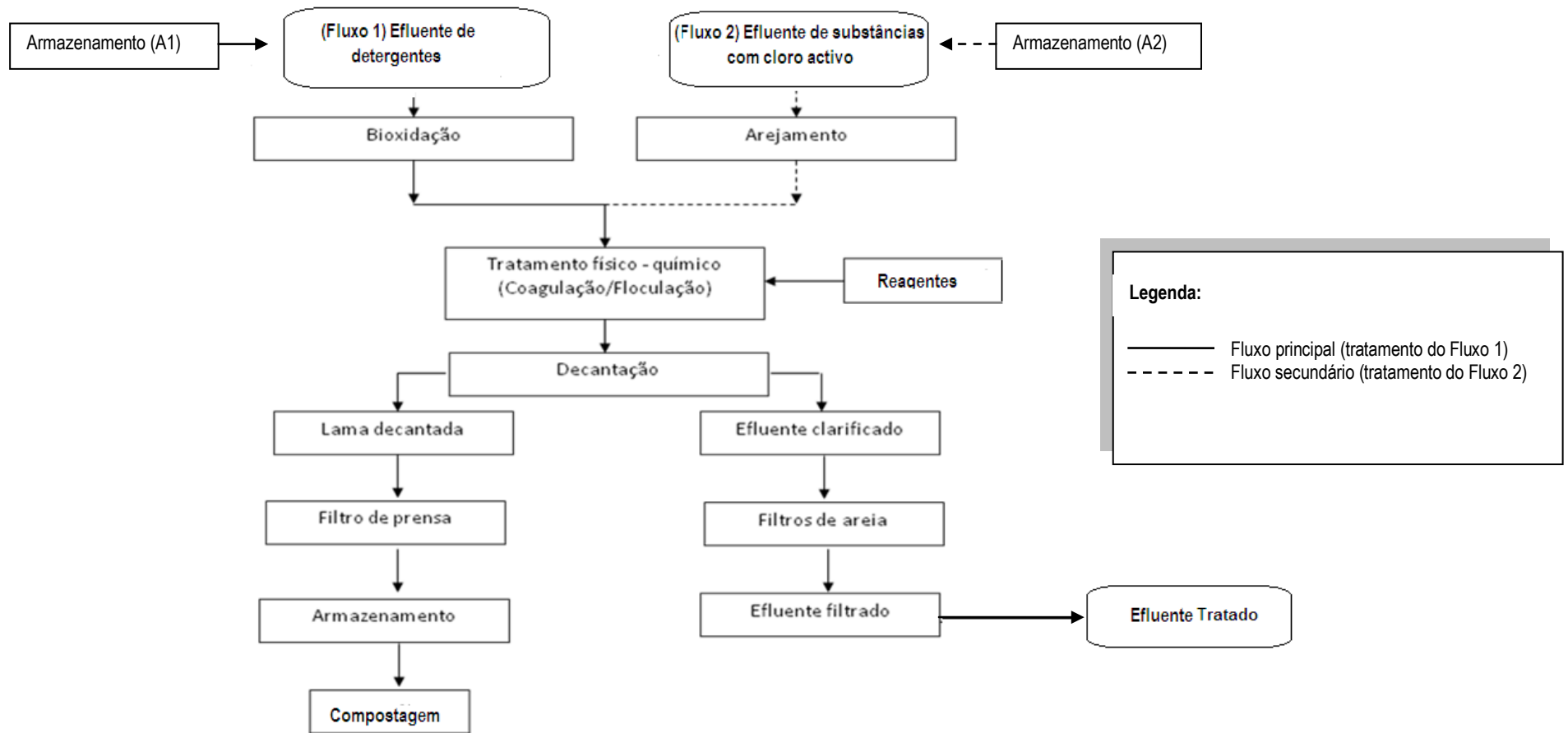


Figura 3.3 Esquema representativo do lay-out do tratamento na ETARI da Budelpack

3.2.1.1 Tanque intermédio (Fluxo 1)

A primeira etapa de tratamento do efluente contendo elevadas concentrações de tensoactivos, consiste na passagem do efluente do tanque intermédio de capacidade de 60 m³ onde são armazenados (Figura 3.4), seguidamente são conduzidos para a ETARl, para um tanque de arejamento.



Figura 3.4 Tanques Intermédios para armazenamento do efluente

3.2.1.2 Bioxidação do efluente da produção de detergentes HP, LI e LD (Fluxo 1)

Após a etapa de armazenamento nos tanques intermédios o efluente de detergentes (**Fluxo 1**) passa para o tanque de arejamento (Figura 3.5 Tanque de Arejamento de Efluente Bruto de planta rectangular, com arejadores tipo Venturi).

Neste tanque encontram-se instalados aspersores, que têm como função reduzir o volume da espuma formada aquando do arejamento dos efluentes. A injeção de ar promove o crescimento de bactérias aeróbias, que são responsáveis pela oxidação da matéria orgânica, e consequentemente pela redução do teor de CQO e CBO. Após esta fase de tratamento este efluente é conduzido para dois tanques onde é promovida a decantação.



Figura 3.5 Tanque de Arejamento de Efluente Bruto

3.2.1.3 Tratamento Físico-Químico de Coagulação/Floculação

A coagulação /floculação é um método que permite alterar os colóides de modo a que se possam aproximar e se unam uns aos outros para formar flocos de maiores dimensões que seguidamente sedimentam. O objectivo é transformar as pequenas partículas responsáveis pela cor, turvação e bactérias em flocos de maiores dimensões que possam precipitar. Os flocos são acondicionados de modo que possam ser rapidamente removidos, nos processos subsequentes (Duarte, 2008).

Esta fase ocorre no Tanque de Tratamento Físico-químico / Sedimentação (Figura 3.6 a-b). A definição das quantidades de coagulante/floculante, para um tratamento de 20 m³ de efluente da produção de detergentes HP, e LD), é feita através de ensaios prévios. O TRH nos floculadores é de 3 horas. Este sistema processa-se em regime descontínuo (*"batch"*), em cada batch são tratados cerca de 20 m³.



Figura 3.6 a) Tanques de Tratamento físico-químico b) Pormenor do tanque durante o tratamento físico-químico de coagulação/floculação

3.2.1.4 Filtração do Efluente Clarificado

Na ETARI são utilizados filtros de areia (Figura 3.7a), que são infra-estruturas destinadas a remover os sólidos suspensos da água, constituído por várias camadas de areia com diâmetros diferentes. A água decantada proveniente dos tanques de tratamento físico-químico (coagulação/floculação) passa pela filtração para remoção dos sólidos suspensos. Após esta operação a água filtrada passa para o tanque destinado ao efluente filtrado (Figura 3.7 b).



Figura 3.7 a) Filtros de Areia



b) Tanque de Efluente Filtrado

3.2.1.5 Arejamento do efluente dos produtos com cloro activo (Fluxo 2)

Após armazenamento o efluente proveniente dos produtos com cloro activo é encaminhado para um tanque de arejamento. Portanto, o pré-tratamento deste efluente é feito através do processo de arejamento, de forma a reduzir o cloro activo neste fluxo de águas residuais (fluxo 2). Sendo, este pré-tratamento monitorizado através da concentração de cloro residual. O pH é básico, cerca de 13. O tanque de arejamento das lixívias tem a capacidade de 35 m³. O caudal referente ao fluxo 2 é de aproximadamente 550 m³/ano.

3.2.1.6 Mistura dos dois fluxos de Efluente Industrial

Após o pré-arejamento dos fluxos de efluente da produção de detergentes HP, LI e LD (**fluxo 1**) e do efluente de produção de produtos com substâncias com cloro activo (**fluxo 2**), estes são adicionados no tanque de tratamento físico-químico. A proporção de mistura dos dois fluxos é de 19:1, esta foi definida através do estudo da razão de produção de caudais das respectivas águas residuais.

3.2.2 Tratamento da Fase Sólida

As lamas geradas são condicionadas pelas características das águas residuais e pelo tipo de tratamento adoptado. O esquema de tratamento da fase sólida (lamas) da ETARI pode ser dividido em quatro etapas: produção, desidratação, armazenamento e encaminhamento para compostagem.

3.2.2.1 Produção das lamas

Após o tratamento físico-químico de coagulação/floculação as lamas depositadas no tanque de reacção são posteriormente bombeadas para um filtro de prensas onde se inicia o tratamento da fase sólida.

3.2.2.2 Desidratação/Secagem

O processo de desidratação das lamas formadas é efectuado por um filtro de prensas com membranas. Na Figura 3.8 é apresentada uma imagem do filtro de prensas em funcionamento na ETARI da Budelpack.



Figura 3.8 Filtro de prensas com membranas

A água residual que resulta da desidratação das lamas é recirculada através de uma caleira para o tanque de arejamento do efluente bruto, portanto é reintroduzida no processo geral de tratamento. O caudal aproximado que é recirculado é cerca de 1 m³ por cada tratamento de 20 m³.

Após esta fase, segundo os dados consultados no relatório do “Projecto para a implementação de um plano de gestão do uso da água eficiente” as características qualitativas e quantitativas das lamas geradas após um tratamento, são apresentadas no Quadro 3.2.

Quadro 3.2 Características qualitativas e quantitativas das lamas provenientes da ETARI

| Lamas | |
|------------------------|-------------|
| Peso lama /Tratamento | 360 (kg) |
| Matéria seca (m.s) | 42,1(%) |
| Matéria orgânica (m.o) | 63,3 (%m.s) |
| m.s /tratamento | 152(kg) |
| pH | 7,9 |
| Condutividade | 661(μS/cm) |

Num tratamento “batch” do efluente (20 m³) formam-se em média formam-se 360,5 kg de lamas por tratamento, apresentam um teor de matéria seca de cerca de 42,1 %.

3.2.2.3 Armazenamento das lamas e encaminhamento para compostagem

As lamas desidratadas são armazenadas em contentores, e enviados para operador licenciado para ser utilizada em compostagem. A quantidade de lamas encaminhadas para compostagem é aproximadamente 120 toneladas/ano.

3.3 AMOSTRAGEM

3.3.1 MATÉRIAS-PRIMAS, PRODUTOS HP, LD E RESPECTIVAS ÁGUAS RESIDUAIS

As amostras dos *produtos-base* (LAS e SLES) dos detergentes HP e LD foram fornecidas pela Budelpack. A solução sintética de SLS foi preparada nos laboratórios do Departamento de Química Agrícola e Ambiental (DQAA), do Instituto Superior de Agronomia (ISA) e, embora não seja utilizada na indústria em estudo a escolha deste tensoactivo aniónico deve-se ao facto de este também ser utilizado em indústrias do mesmo tipo, nomeadamente na formulação de produtos HP (ex. pasta de dentes) e eventualmente em análises laboratoriais.

A amostragem decorreu durante os meses de Janeiro e Fevereiro de 2008. A definição da metodologia correcta de recolha de amostras dos produtos, bem como a recolha das mesmas para posterior caracterização analítica, foi efectuada pela equipa do ISA/ADISA e pela Budelpack. Relativamente ao processo industrial a equipa identificou as fases de produção que possam representar um maior impacto (em termos de carga expressa em CQO) na ETARI.

Na Figura 3.9 encontra-se representado um esquema simplificado dos pontos de amostragem na sequência de fabrico dos produtos estudados.

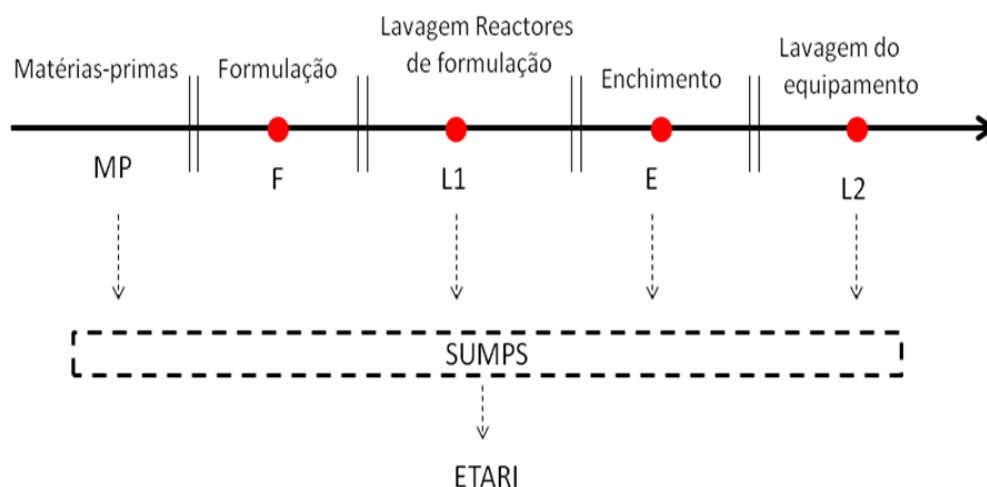


Figura 3.9 Diagrama do esquema de produção e pontos de amostragem

Os pontos de recolha de amostras de produtos acabados e respectivas perdas durante o enchimento e lavagem do equipamento e dos reactores onde ocorre a formulação dos produtos da Budelpack foram:

- F- Bases (Produto formulado)
- L₁-Águas residuais provenientes da lavagem dos reactores de formulação
- E- Perdas de produto durante o enchimento
- L₂- Águas residuais provenientes da lavagem do equipamento

Como pode ser observado no diagrama da Figura 3.9 os fluxos de águas residuais originadas durante as lavagens (L_1 e L_2), que são feitas por estágios, e as perdas de produto durante a operação de enchimento são direccionados para as “sumps” (bacias de retenção/bombagem intermédia), donde são conduzidos para tratamento na ETAR.

3.3.2 Efluentes

A recolha das amostras de efluente decorreu durante os meses de Janeiro a Abril de 2008. Os materiais utilizados para a recolha foram garrafas plásticas. Para os casos onde não foi possível a análise de imediato das amostras, estas foram preservadas por acidificação com H_2SO_4 concentrado até $pH < 2$, ou congeladas até ao momento da análise. O lay-out do esquema de tratamento dos efluentes gerados na ETAR da Budelpack pode ser simplificado do seguinte modo (Figura 3.10):

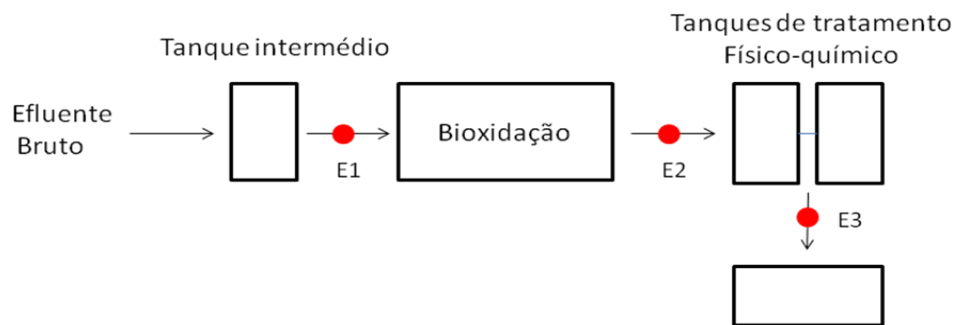


Figura 3.10 Diagrama do processo de tratamento na ETAR e pontos de amostragem escolhidos

Os pontos de recolha de amostras de efluente da ETAR da Budelpack foram:

- E₁**- efluente à saída dos tanques intermédios
- E₂**- efluente à saída do tanque de arejamento
- E₃**- efluente à saída do decantador

3.4 PARÂMETROS E MÉTODOS DE ANÁLISE

Com a execução do presente trabalho pretendeu-se caracterizar as diferentes amostras descritas em 3.3.1 e 3.3.2. Para a caracterização analítica das amostras recolhidas foram avaliados parâmetros físicos e químicos apresentados no Quadro 3.3. A caracterização físico-química, química e os ensaios de biodegradabilidade foram realizados no laboratório do Departamento de Química Agrícola e Ambiental (DQAA), do Instituto Superior de Agronomia (ISA).

Quadro 3.3 Parâmetros e tipo de amostras analisadas

| PARÂMETROS | AMOSTRAS | | | | | | | |
|------------------------------|----------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | F | E | L ₁ | L ₂ | E ₁ | E ₂ | E ₃ | E ₄ |
| pH | — | — | — | — | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Condutividade Eléctrica | — | — | — | — | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Sólidos Totais | — | — | — | — | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| CQO | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| CBO | — | — | — | — | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Detergentes aniónicos (MBAS) | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

A informação relativa aos parâmetros físico-químicos avaliados e os respectivos métodos de análise encontra-se sintetizada no Quadro 3.4.

Quadro 3.4 Parâmetros e respectivos métodos de análise

| Parâmetro | Descrição do método | Equipamentos |
|--|---|---|
| pH | Electrometria | Potenciómetro Hash Sension 4 |
| Condutividade Eléctrica | Electrometria | Condutivímetro Hash Sension 7 |
| Sólidos (ST, SST, Voláteis e Não voláteis) | Gravimetria | Estufa, Mufla, P-SELECTA |
| CBO | Método manométrico | OxiTop |
| CQO | Microtestes de Merck, método fotométrico nº 14555 e 14691 | Reactor, Aqua Lytic AL32 Fotómetro, Spectroquant NOVA 60, Merck |
| Detergentes aniónicos (MBAS) | Microtestes da Merck, método fotométrico, n.º 14697 | Fotómetro, Spectroquant NOVA 60, Merck |

3.4.1 Avaliação da Biodegradabilidade das soluções base e dos efluentes industriais através da medição da CBO₂₈

A tratabilidade de um efluente depende da natureza dos constituintes presentes. Assim, procedeu-se primeiramente à recolha de informação, junto da engenheira responsável pela área de produção da Budelpack relativa aos tensoactivos mais utilizados.

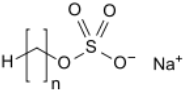
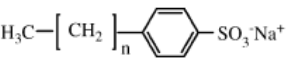
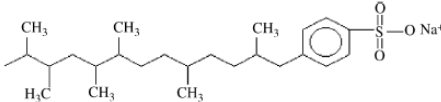
A fim de se avaliar a capacidade da matéria orgânica para ser degradada por microrganismos presentes nas ETAR ou nos meios hídricos onde possam ser descarregados. As *soluções base* dos detergentes e as amostras de efluentes foram submetidas a ensaios de biodegradabilidade que consistiram na determinação da CBO ao fim de 28 dias. Deste modo, pretendeu-se relacionar a CBO de um efluente com a concentração de matéria orgânica biodegradável.

Nestes ensaios estimou-se a depleção de oxigénio provocada pela oxidação da matéria orgânica por via biológica a CO_2 e H_2O , o tempo de duração do teste foi de 28 dias (CBO_{28}). O sistema é incubado a 20°C e a amostra é continuamente agitada recorrendo a um agitador magnético. Preparou-se um ensaio branco com água de diluição e as mesmas diluições utilizadas para as amostras em estudo.

3.4.1.1 Ensaios de Biodegradabilidade das *Soluções - Base dos Produtos HP e LD*

Como já foi mencionado os tensoactivos usados neste estudo foram o SLS, LAS e SLES. A fórmula química e estrutural destes tensoactivos é mostrada no Quadro 3.5

Quadro 3.5 Propriedades físico-químicas dos tensoactivos em estudo

| Estrutura | Abreviatura | Massa molar g/mol |
|---|-------------|-------------------|
|  | SLS | 288 |
|  | SLES | 384 |
|  | LAS | 321 |

As soluções aquosas das *substâncias-base* dos detergentes HP e LD são preparadas tendo em conta as concentrações requeridas.

No Quadro 3.6 ilustra-se as condições dos ensaios de biodegradabilidade dos tensoactivos seleccionados para este estudo.

Quadro 3.6 Condições dos ensaios de biodegradabilidade das *substâncias-base* dos produtos HP e LD.

| Condições dos Ensaios de Biodegradabilidade | | |
|---|-------|-------|
| Amostra | SLS | SLES |
| Duração (dias) | 28 | 28 |
| Temperatura ($^\circ\text{C}$) | 20 | 20 |
| Inóculo ^(a) (ml/L) | 2 | 2 |
| Factor de Diluição | 10 | 6,25 |
| Volume (ml) | 164 | 43,5 |
| Escala CBO (mg O_2/L) | 0-400 | 0-400 |

(a) Efluente do decantador duma ETAR (2 ml/L); 100 g de terra de jardim húmida/ 1 L de água:

3.4.1.2 Ensaios de Biodegradabilidade dos Efluentes

Foram utilizados efluentes provenientes das várias fases do processo de tratamento adoptado pela ETAR: efluente bruto (E_1), efluente arejado (E_2), tratado (E_3), recolhidos nos pontos referidos em 3.3.2.

Efectuaram-se as devidas diluições para cada amostra. Colocaram-se nos frascos os volumes adequados (Quadro 3.7) para cada amostra em duplicado e, o resultado é apresentado na forma de média aritmética.

Quadro 3.7 Condições dos ensaios de biodegradabilidade das amostras de efluentes recolhidas na ETAR

| Condições dos Ensaios de Biodegradabilidade | | | |
|--|--------|-------|-------|
| Amostra | E_1 | E_2 | E_3 |
| Tempo (dias) | 28 | 28 | 28 |
| Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) | 20 | 20 | 20 |
| Inóculo (ml/L) | 2 | 2 | 2 |
| Factor de Diluição | 10 | 10 | 10 |
| Volume (ml) | 43,5 | 97 | 97 |
| Escala CBO ^(b) (mg O_2 /L) | 0-2000 | 0-800 | 0-800 |

(b) Estimativa da gama de CBO da amostra a analisar baseada no indicador CQO. ($\text{CBO} = 0,8 \times \text{CQO}$)

3.4.2 Razão de Biodegradabilidade ($\text{CBO}_{28}/\text{CQO}$)

Esta razão foi determinada a partir dos valores de CBO e de CQO, observados para as diferentes amostras, sendo que as determinações foram realizadas pelos métodos anteriormente descritos.

3.5 TRATAMENTO DOS DADOS

Para análise dos dados foi utilizado o programa Microsoft Office Excel, através do qual foram elaborados tabelas e gráficos que expressam os resultados das variáveis pesquisadas.

4 ANÁLISE DE RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos no presente estudo. É efectuada uma avaliação dos produtos seleccionados para representar a actividade industrial, sendo agrupados de acordo com as categorias (funções a que se destinam). Procede-se depois à apresentação da avaliação da biodegradabilidade do efluente industrial.

4.1 ASPECTOS GERAIS

A apresentação e discussão dos resultados obtidos no presente trabalho será feita tendo em atenção o objectivo principal: estudar a biodegradabilidade de um “efluente industrial tipo” gerado durante o período do estudo numa indústria de detergentes na Budelpack, em Vila Franca de Xira.

Assim, os resultados serão apresentados e discutidos na seguinte sequência:

- Breve descrição do processo produtivo.
- Avaliação dos resultados obtidos para os parâmetros CQO e $\text{Det}_{\text{aniónico}}$ nos produtos acabados e, relacionar essas diferenças, caso existam, com a formulação do produto;
- Avaliação e evolução das características físico-química e química dos efluentes ao longo do tratamento em curso na ETARI da Budelpack;
- Avaliação da biodegradabilidade do efluente em causa no que respeita ao teor de $\text{Det}_{\text{aniónico}}$;
- Validação, através dos estudos realizados do desempenho da ETARI tendo como base a biodegradabilidade do efluente industrial nas diferentes etapas do processo de tratamento instalado.
- Propostas de soluções alternativas e/ou complementares a implementar quer a montante, através da implementação de medidas de gestão conducentes à redução de emissões que contribuam para os teores elevados de $\text{Det}_{\text{aniónico}}$ e CQO no efluente a tratar, como a jusante do tratamento através de tecnologias avançadas de afinamento.

4.2 O PROCESSO PRODUTIVO

Para o desenvolvimento deste estudo foi importante o conhecimento do processo produtivo de produtos HP e LD, onde se incluem a utilização de matérias-primas e a produção de efluentes líquidos gerados. Deste modo, realizou-se a identificação das etapas do processo produtivo em que são gerados efluentes líquidos, bem como a sua composição, recorrendo à bibliografia disponível, identificando-se os elementos presentes em efluentes deste tipo. Foram também identificadas as

matérias-primas utilizadas no processo de formulação de detergentes, como informação complementar à composição dos efluentes líquidos destas indústrias, recorrendo igualmente a bibliografia ou, no caso da fábrica da Budelpack, a entrevista com os engenheiros responsáveis pela produção.

Para que este trabalho retrata-se da melhor forma possível o funcionamento da ETARI, foi importante conhecer previamente o “processo” do qual a água residual provém e, os principais compostos (matérias-primas) que de alguma forma possam ser transferidos para os efluentes.

4.2.1 Etapas Gerais de Produção

As etapas gerais de produção nesta indústria são apresentadas no diagrama da Figura 4.1.

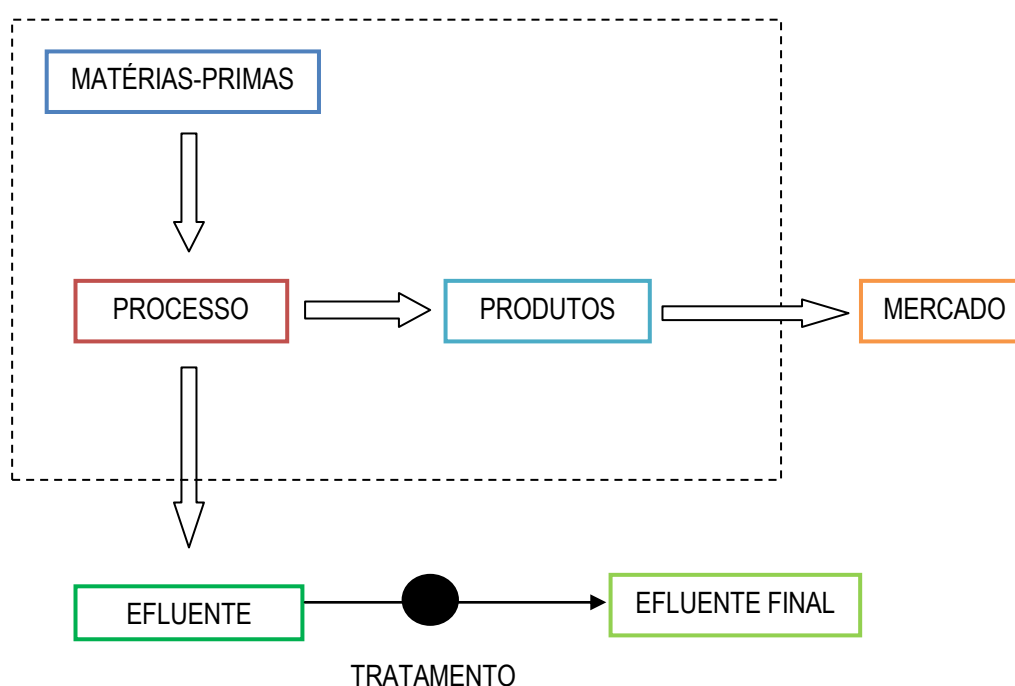


Figura 4.1 Diagrama do processo de fabrico de produtos HP & LD na Budelpack e respectivos efluentes

As etapas passam pela escolha das matérias-primas a usar nos produtos de higiene pessoal e limpeza doméstica e (HP e LD). Relativamente aos tensoactivos (ingredientes activos), o SLES é o mais utilizado nos produtos de HP e o LAS nos produtos de LD.

O processo compreende as etapas de formulação (mistura) e enchimento. Na formulação dos produtos a concentração dos tensoactivos acima mencionados é muito variável; o enchimento é efectuado em 12 linhas sendo o funcionamento destas, condicionado pelos tipos de produtos; em paralelo é feita a rotulagem e empacotamento. Posteriormente, o produto já acondicionado em embalagem para comercialização é encaminhado para a área de armazenamento, onde permanece até que seja enviado ao cliente.

Relativamente às águas residuais produzidas aquando do processo, estas têm uma composição complexa, para além das substâncias conhecidas (matérias-primas) têm substâncias não identificadas (ex.metabolitos formados).

A atenção deste estudo recai sobre os principais tensoactivos aniónicos utilizados nos produtos HP e LD e sobre o efluente produzido. Portanto, foram seleccionadas as matérias-primas mais representativas da actividade industrial, o SLES, quer pela carga (expressa em CQO), quer pelas suas características físicas (nomeadamente a viscosidade) e o LAS pela sua extensa utilização nos produtos LD.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS ACABADOS EM TERMOS DE CQO E $\text{Det}_{\text{aniónicos}}$

Nesta fase foram avaliadas as diferenças nos resultados obtidos para os parâmetros: carência química de oxigénio (CQO) e $\text{Det}_{\text{aniónico}}$ (expresso em substâncias activas ao azul de metileno) nos produtos acabados, agrupados por categorias.

De um modo geral, os detergentes podem ser divididos em quatro categorias principais, de acordo com as funções a que se destinam: produtos de higiene pessoal, produtos para lavagem manual de roupa, produtos para lavagem manual de louça e os produtos para limpeza doméstica e industrial (SDA, 2008).

4.3.1 Produtos de Limpeza Doméstica (LD)

No Quadro 4.1 encontram-se representados os produtos da categoria dos “Produtos de Limpeza Doméstica” (LD), produzidos na Budelpack de Alverca e, seleccionados para este estudo. E os respectivos resultados relativos aos parâmetros **CQO** e teor em **$\text{Det}_{\text{aniónicos}}$** expressos em MBAS.

Quadro 4.1 Produtos de LD fabricados na Budelpack e respectivos teores em CQO e $\text{Det}_{\text{aniónicos}}$

| Código produto | Função recomendada | Tipo Amostra | CQO (g/kg) | $\text{Det}_{\text{aniónico}}$ (g/kg) |
|----------------|-----------------------|-------------------|------------|---------------------------------------|
| Produto A | Lava-louça | Base ¹ | 295 | 113 |
| Produto B | Lava-tudo | Base ¹ | 74 | 17 |
| Produto C | Limpa-vidros | Base ¹ | 332 | ----- |
| Produto D | Detergente para roupa | Base ¹ | 246 | 75 |

1.O termo “Base” refere-se ao produto fabricado

As análises dos resultados da **CQO** para várias amostras de produtos de limpeza doméstica (LD) dão-nos uma noção das cargas (CQO) envolvidas e, quais os produtos mais problemáticos a este nível.

Deste modo, verifica-se que o produto com maior teor de **CQO** é um produto da categoria dos “Limpa-vidros”, o *Produto C*. Sendo os que possuem menor **CQO** o produto da categoria “Lava-tudo”, o *Produto B*.

Em relação ao teor em **Det_{aniónico}** o produto que apresenta o teor mais elevado é o Produto A um “lava-louça”.. Sendo o menor valor registado para o produto Produto D da categoria dos “Detergentes para a Roupa”.

4.3.2 Produtos de Higiene Pessoal (HP)

No Quadro 4.2 encontram-se representados os produtos que se destinam a Higiene Pessoal (HP), produzidos na Budelpack de Alverca, seleccionados para este estudo, bem como os resultados relativos à análise dos produtos de HP, relativamente aos parâmetros **CQO** e teor em **Det_{aniónicos}**.

Quadro 4.2 Produtos de higiene pessoal fabricados na Budelpack e respectivos teores em CQO e

| Código Produto | Função recomendada | Det _{aniónicos} . | | |
|-------------------|------------------------|----------------------------|---------------|-----------------------------------|
| | | Tipo amostra | CQO (g/kg) | Det _{aniónico} (g/kg) |
| Produto E | Gel-de-banho | Base ⁽¹⁾ | 327 | 271 |
| Produto F | Gel-de-banho | Base ⁽¹⁾ | 314 | 172 |
| Produto G | Gel-de-banho | Base ⁽¹⁾ | 246 | 135 |
| Produto H | Gel-de-banho | Base ⁽¹⁾ | 344 | 189 |
| Produto I | Gel-de-banho | Base ⁽¹⁾ | 254 | 139 |
| Produto J | Champô | Base ⁽¹⁾ | 285 | ----- |
| Produto K | Amaciador de cabelo | Base ⁽¹⁾ | 126 | ----- |

(1).O termo “Base” refere-se ao produto fabricado

Em relação aos parâmetros CQO e Det_{aniónico} observou-se que, no geral, todos os produtos apresentam valores elevados.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS ÁGUAS DE LAVAGEM

Nesta fase do trabalho tentou-se encontrar uma relação entre os parâmetros **CQO** e **Det_{aniónico}** dos produtos base e das águas residuais que deles derivam em fases consideradas fulcrais para a produção do efluente encaminhado para a ETAR, estas fases compreendem dois processos distintos:

- as perdas de produto e águas de lavagem durante o enchimento (lavagem tipo I);
- as águas residuais provenientes das lavagens do equipamento no final do ciclo do enchimento (lavagem do tipo II).

4.4.1 Produtos de Limpeza Doméstica (LD)

Para análise dos parâmetros **CQO** e **Det_{aniónico}** tomou-se como exemplo um produto de cada categoria (lava-loiça, detergente para a roupa, limpa-vidros). Em seguida apresentam-se os dados relativos aos parâmetros mencionados (Quadro 4.3), nas respectivas fases, perdas de produto e águas de lavagem durante a fase de enchimento (lavagem tipo I) e águas residuais provenientes da lavagem do equipamento no final do ciclo do enchimento (lavagem tipo II).

Neste quadro é também expressa a **CQO** em carga (kg), bem como a quantidade de produto perdido correspondente e qual a sua relação com o produto laborado. Todos os fluxos gerados são encaminhados para a respectiva “sump” e posteriormente para a ETARI.

Quadro 4.3 Características das águas de lavagem e perdas durante o enchimento de produtos LD

| Código produto | Função recomendada | Lavagem | Água de lavagem CQO (g/kg) | Água de lavagem Det _{aniónico} (g/kg) | Água de lavagem Peso total (kg) | Água de lavagem Carga em CQO (kg) | Perda de produto (kg) | Perda de produto (%) | Produto laborado (kg) |
|----------------|---------------------|---------|----------------------------|--|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Produto A | Lava-loiça | Tipo I | 105 | 64 | 454 | 48 | 163 | 0,40 | 0,79 |
| | | Tipo II | 131 | 35 | 360 | 47 | 159 | 0,39 | |
| Produto C | Limpa-vidros | Tipo I | 230 | --- | 1.012 | 233 | 702 | 1,23 | 1,72 |
| | | Tipo II | 200 | --- | 465 | 93 | 280 | 0,49 | |
| Produto D | Detergente de roupa | Tipo I | 129 | 4 | 204 | 26 | 106 | --- | --- |
| | | Tipo II | 69 | 2 | 625 | 43 | 175 | --- | |

Convém realçar que os processos de enchimento de cada um dos produtos são distintos, assim como, a sua duração. Além disso, existem uma série de factores que condicionam as perdas de produto durante o enchimento, bem como na lavagem final da linha, onde se destacam os seguintes:

- Tipo de produto a ser laborado;
- Linha onde se processa o enchimento;
- Operador;
- Duração do enchimento.

Assim, da observação do Quadro 4.3. é possível constatar que a quantidade de perdas de produto durante as lavagens não depende da fase de lavagem em questão uma vez que se observam maiores perdas de produto na lavagem tipo I para os produtos A e C, sendo que no produto D o comportamento é inverso.

É possível também verificar que a quantidade de produto arrastado durante os processos de lavagem é relativamente reduzida (0,79% para o produto A e 1,72% para o produto C), o que indicia algumas preocupações por parte da indústria, não só no que se refere à optimização do processo de enchimento, mas também com as preocupações ambientais. No entanto, é de todo o interesse da indústria continuar a adoptar medidas e procedimentos conducentes à minimização das perdas de produto durante o enchimento tendo em vista a melhoria contínua de todo este processo sem comprometer, no entanto, o plano de produção

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES INDUSTRIAIS

Após a fase de recolha de informação em trabalhos realizados na Budelpack e análise quantitativa de parâmetros - chave relativamente ao sector industrial no que se refere à carga orgânica derivada dos produtos, efectuou-se a caracterização das amostras de efluente da ETARI da Budelpack

4.5.1 Caracterização Física e Físico-química do efluente industrial (Fluxo 1)

A apresentação e discussão dos resultados obtidos relativos à caracterização dos vários efluentes gerados na ETARI da Budelpack será realizada tendo em atenção os objectivos propostos para o presente trabalho. Como mencionado anteriormente a recolha das amostras é feita ao longo do sistema de tratamento implementado na ETARI.

As campanhas de monitorização foram realizadas entre os meses de Janeiro, Fevereiro, Março e Abril, sendo o acompanhamento dos diferentes tipos de efluentes apresentados no Quadro 4.4 sob a forma de cronograma.

Quadro 4.4 Cronograma das campanhas de monitorização realizadas

| 2008 | Janeiro | Fevereiro | Março | Abril |
|----------------|---------|-----------|-------|-------|
| E ₁ | | | | |
| E ₂ | | | | |
| E ₃ | | | | |

Nos meses de Janeiro e Fevereiro foi dada maior ênfase ao acompanhamento do tratamento físico-químico implementado, portanto amostragem do efluente E₂ (afluente do processo físico-químico) e E₃ (efluente do processo).

Os parâmetros centrais deste trabalho e pelos quais se iniciou a análise laboratorial foram a CQO e Det_{aniónico} e, em paralelo o pH e a CE. Numa fase posterior (mês de Abril) procedeu-se à determinação dos diferentes tipos de sólidos nas diferentes amostras. De acordo com o exposto, foram efectuadas campanhas de monitorização do processo de tratamento do efluente industrial durante os meses de Janeiro, Fevereiro e Abril.

4.5.2 Características físico químicas e sua influência na água residual

i) pH

A concentração do ião hidrogénio (H⁺) é um parâmetro muito importante, sobretudo na depuração de águas residuais por tratamento biológico e, também tem influência nos tratamentos físico-químicos de coagulação/floculação.

No Quadro 4.5 são apresentados os valores relativos ao parâmetro pH no efluente bruto (E₁).

Quadro 4.5 Valores de pH no efluente bruto (E₁)

| Data de recolha | pH | | |
|-----------------|------|------|-------|
| | Min. | Max. | Média |
| Fev/2008 | 6,5 | 7,2 | 6,9 |
| Abr/2008 | 7,6 | 8,0 | 7,8 |

Da análise do Quadro 4.5 verifica-se que o valor médio de pH para o efluente bruto (E₁) ao chegar ao sistema de tratamento varia entre 6,9 e 7,8.

No Quadro 4.6 são apresentados os valores de pH no efluente arejado durante as campanhas de monitorização dos meses de Fevereiro e Abril.

Quadro 4.6 Valores de pH no efluente arejado (E₂)

| Data de recolha | pH | | |
|-----------------|------|------|-------|
| | Min. | Max. | Média |
| Fev/2008 | 6,2 | 7,6 | 6,9 |
| Abr/2008 | 7,5 | 7,7 | 7,6 |

Nas amostras recolhidas em Fevereiro o **pH** dos efluentes arejados (E₂), variou entre 6,2 e 7,6 e o valor médio para este parâmetro foi de 6,9. Os valores médios de pH, de 6,9 e 7,6 para os dois períodos de amostragem, indicam que os efluentes são neutros, característica importante para o tratamento de coagulação /floculação. O intervalo de variação de valores geralmente obtidos na ETARI é de 6-8.

No Quadro 4.7 encontram-se os valores obtidos para o pH do efluente tratado.

Quadro 4.7 Valores de pH no efluente tratado (E₃)

| Data de recolha | pH | | |
|-----------------|------|------|-------|
| | Min. | Max. | Média |
| Fev/2008 | 6,3 | 7,0 | 6,7 |
| Abr/2008 | 7,4 | 7,8 | 7,6 |

Em relação ao pH das amostras de efluente tratado (E₃) verifica-se que o **pH** no mês de Fevereiro variou entre 6,3 e 7,0, e o valor médio (6,7). É ainda de referir que todos os valores de pH observados se situam no intervalo de pH estabelecido pela ETARI (entre 6 e 8).

ii) Condutividade eléctrica (CE)

O valor de **CE** dá-nos uma medida simples dos **sólidos dissolvidos totais** (SDT) numa água (Duarte, 2008).

De acordo com os valores da **condutividade eléctrica**, **CE** (mS cm⁻¹) observados nas várias amostras de efluente bruto (Quadro 4.8) verifica-se alguma variabilidade o que é coerente com o tipo de produtos formulados na unidade industrial para o caso do efluente E₁.

Quadro 4.8 Valores de CE para os diferentes tipos de amostras recolhidas

| | CE (mScm ⁻¹) | | | | | |
|----|--------------------------|------|-------|----------|------|-------|
| | Fev/2008 | | | Abr/2008 | | |
| | min. | máx. | Média | min. | máx. | Média |
| E1 | 1,83 | --- | --- | 1,82 | 4,27 | 2,71 |
| E2 | 1,51 | 2,32 | 1,74 | 1,70 | 1,97 | 1,82 |
| E3 | 6,16 | 8,83 | 7,72 | 7,78 | 8,32 | 8,10 |

A **condutividade eléctrica de E₂** apresentou valores entre 1,51 e 2,32 mScm⁻¹. O valor médio para este parâmetro foi de 1,74 mScm⁻¹ (em Fevereiro) e, de 1,82 mScm⁻¹ (em Abril).

Os valores de **condutividade eléctrica** do efluente clarificado (**E₃**) foram semelhantes em todas as amostras recolhidas.

Comparando o valor médio da condutividade eléctrica para os efluentes arejados (**E₂**) (Quadro 4.8) e efluentes após o processo de coagulação/floculação e posterior decantação (**E₃**) (Quadro 4.8) verificamos que ocorreu um aumento de 1,82 mS.cm⁻¹ para 8,10 mScm⁻¹ (em Abril) após o processo de coagulação e floculação. Este aumento decorre dos reagentes químicos utilizados no processo de coagulação/floculação.

iii) Carência Química de Oxigénio (CQO)

No gráfico da Figura 4.2 estão representados os valores de **CQO** obtidos nas amostras de efluente bruto (**E₁**) recolhidas.

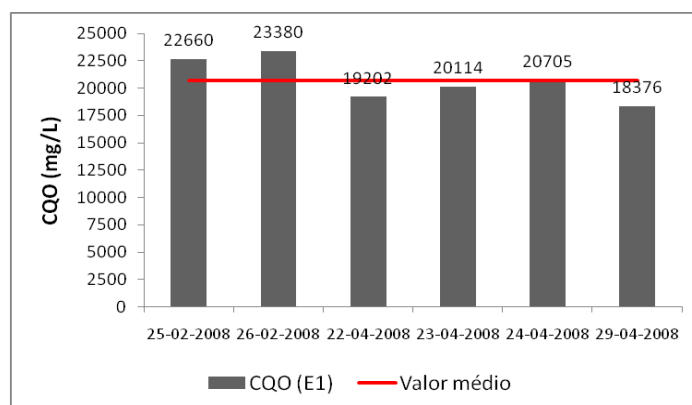


Figura 4.2 Valores de CQO nas amostras de efluente bruto (E₁)

O valor da carência química de oxigénio média observado nas amostras de efluente bruto no mês de Fevereiro atingiu aproximadamente os 23 000 mg.L⁻¹. Durante a monitorização de Abril os valores variaram entre 19 202 e 20 705 mg.L⁻¹, com um valor médio de 19 600 mg.L⁻¹. A partir dos valores correspondentes a todas as amostras analisadas, assume-se um valor médio de CQO para o efluente E₁, de 21 300 mg.L⁻¹.

Apresentam-se os valores de **CQO** obtidos nas amostras de efluente arejado (**E₂**) ao longo do período da amostragem, nos gráficos das Figura 4.3 e 4.4. É importante mencionar que as datas de amostragem englobam o período antes e após a implementação das medidas de minimização no âmbito do projecto realizado pelo ISA/ADISA.

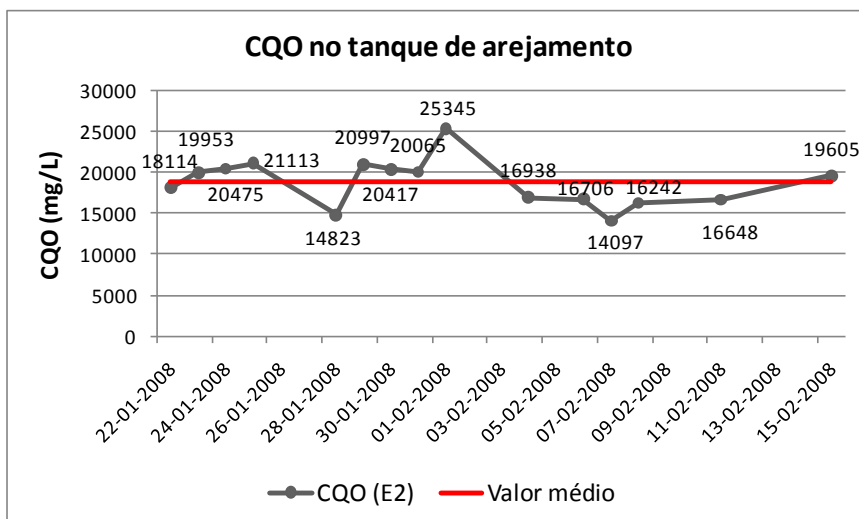


Figura 4.3 Valores de CQO no efluente E₂ antes da implementação das medidas de minimização

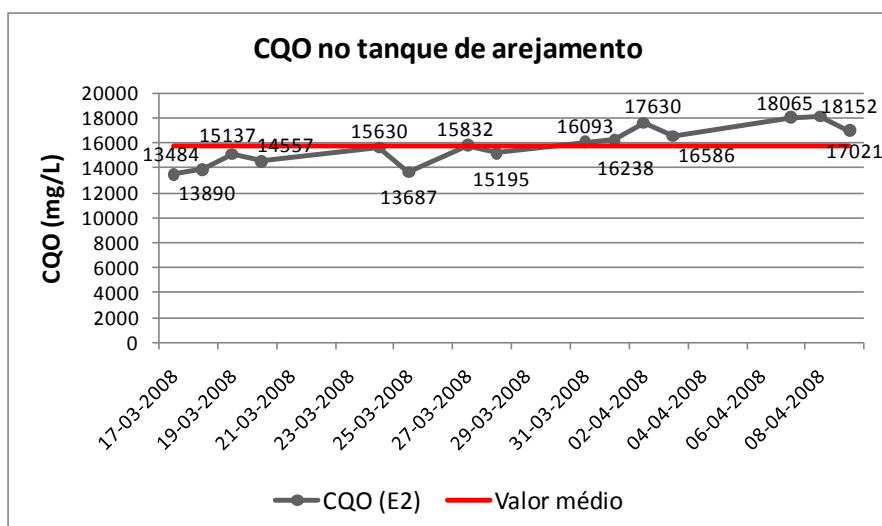


Figura 4.4 Valores de CQO no efluente E₂ após a implementação das medidas de minimização

O efluente E₂ antes da implementação das medidas de minimização apresenta valores de CQO, que variaram entre 14 100 e 25 300 mg.L⁻¹, sendo o valor médio de 19 700 mg.L⁻¹ (Figura 4.3).

Relativamente aos valores de CQO no efluente E₂ obtidos após a implementação das medidas de minimização observa-se que estes variaram no intervalo de 13 500 e 18 100 mg.L⁻¹, assumindo o valor médio de 15 800 mg.L⁻¹ (Figura 4.4).

Estes dados permitem-nos concluir que o efluente do tanque de arejamento (E₂) apresenta valores de **CQO** relativamente elevados. Estes valores são característicos de efluentes industriais e demonstram a elevada carga orgânica poluente deste efluente.

De acordo com dados fornecidos pelos responsáveis da ETARI, o intervalo de valores geralmente obtidos na ETARI em períodos de amostragem anteriores, para o efluente arejado (E_2) situa-se entre os 10 000 e 17 000 mgL^{-1} .

Contudo, neste período foram verificadas algumas anomalias no que se refere ao CQO (mg/L) afluente à ETARI por se ter verificado chuva intensa. O Quadro 4.9 expressa alguns dos valores “atípicos” de CQO no tanque de arejamento.

Quadro 4.9 Valores de CQO no tanque de arejamento em situações atípicas

| Data | CQO no tanque de arejamento (mgL^{-1}) | Data | CQO no tanque de arejamento (mgL^{-1}) |
|--------|---|--------|---|
| 18-Fev | 10 850 | 05-Mar | 7 610 |
| 19-Fev | 11 024 | 06-Mar | 6 868 |
| 20-Fev | 10 734 | 07-Mar | 7 285 |
| 21-Fev | 12 358 | 10-Mar | 9 535 |
| 27-Fev | 9 025 | 11-Mar | 11 738 |
| 28-Fev | 8 700 | 12-Mar | 12 921 |
| 29-Fev | 7 912 | 13-Mar | 13 524 |
| 04-Mar | 6 891 | 14-Mar | 14 354 |

Vamos assumir para a discussão dos resultados os valores médios obtido e apresentados na Figura 4.4 cujo valor de CQO para o efluente E_2 é de 15 800 mg. L^{-1} .

Relativamente ao estudo do **CQO** no efluente E_3 , apresentam-se os valores na Figura 4.5.

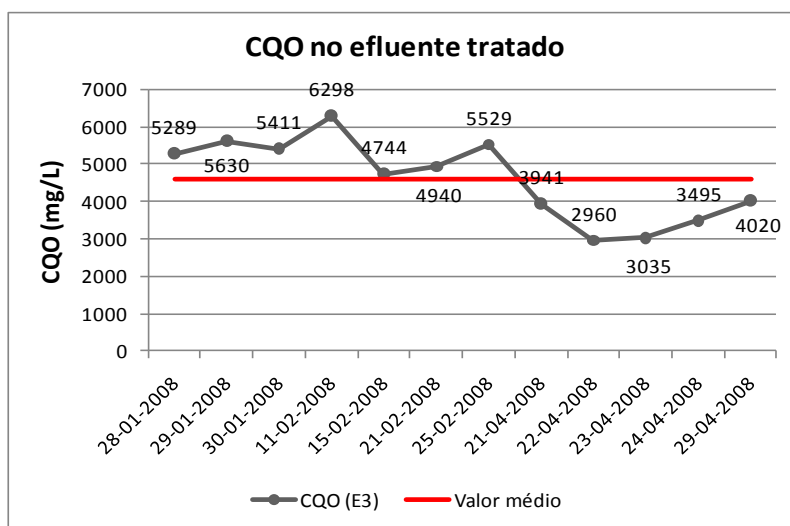


Figura 4.5 Valores de CQO no efluente tratado (E_3)

Da observação da figura anterior é possível verificar que os valores de CQO para o efluente tratado (E_3) variam entre 2 960 e 6 298 mgL^{-1} , sendo o valor médio de 4 608 mgL^{-1} .

Tendo em atenção os valores médios registados para o E_2 (15 800 mgL^{-1} , após implementação das medidas de minimização) e E_3 , (3490 mgL^{-1} , na campanha de monitorização de Abril), demonstra-se que houve uma redução significativa do valor deste parâmetro nesta fase do tratamento.

iv) Detergentes aniônicos

Como se pode observar no Quadro 4.10, nos dois períodos de monitorização, verificou-se que existiam algumas oscilações no teor de detergentes aniônicos, sendo no mês de Fevereiro onde se registaram as maiores concentrações de detergentes aniônicos (máximo de 9750 mgL⁻¹).

Quadro 4.10 Teor em Det_{aniónico} das amostras de efluente bruto (E1) recolhido na ETAR da Budelpack

| Data de recolha | Det _{aniónico} (mg L ⁻¹) | | |
|-----------------|---|------|-------|
| | Min. | Max. | Média |
| Fev/2008 | 3075 | 9750 | 4125 |
| Abr/2008 | 1978 | 3565 | 3772 |

Assume-se um valor médio de Det_{aniónico} durante os períodos de amostragem com um valor de 3 948 mg.L⁻¹.

O teor em Det_{aniónico} presente no efluente E₂ encontra-se entre 1800 mg/L e 3850 mg/L com um valor médio de 3145 mg/L (Figura 4.6).

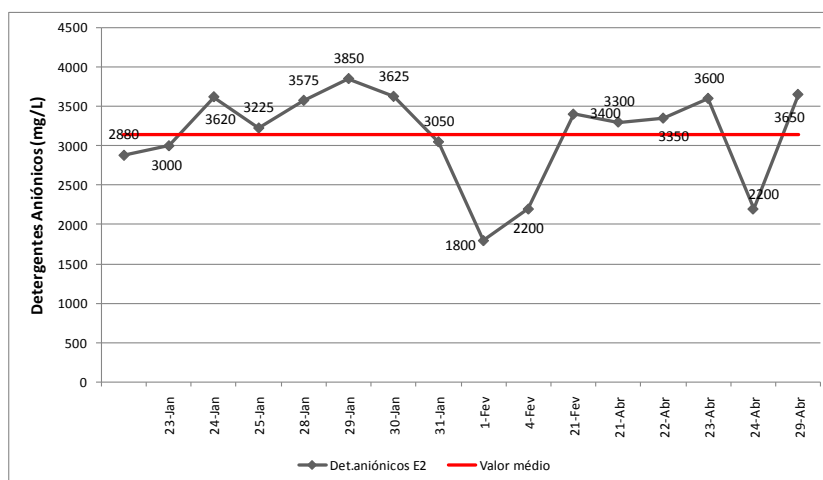


Figura 4.6 Teor de detergentes aniônicos no efluente E₂

Salienta-se que sendo o E₂ um efluente resultante do arejamento do efluente bruto já seria de esperar um valor de Det_{aniónico} médio inferior ao obtido para o efluente E₁ (3948 mg L⁻¹), referente à média das campanhas de monitorização, em Fevereiro e Abril, pois uma parte significativa dos tensoactivos sofreu biodegradação durante o processo de arejamento.

De acordo com a Figura 4.7, na qual são apresentados os teores de detergente aniônicos nas amostras de efluente tratado recolhidas nas campanhas de monitorização, sendo que os valores observados variaram entre 130 e 280 mg.L⁻¹, assumindo um valor médio de 221 mg.L⁻¹.

Análise de resultados e discussão

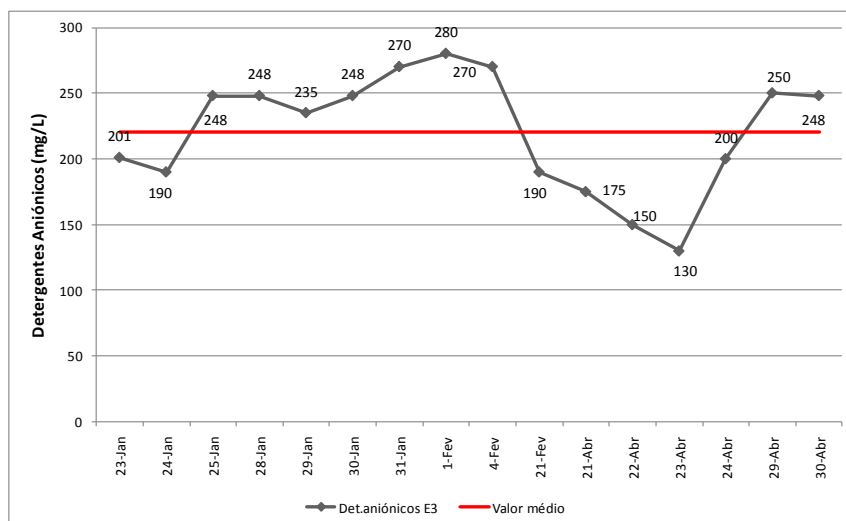


Figura 4.7 Teor de detergentes aniônicos no efluente E₃

v) Sólidos

O **teor de sólidos** num efluente refere-se à quantidade de matéria suspensa ou dissolvida presente no mesmo (Duarte, 2004).

Através da análise dos resultados relativos ao teor de sólidos totais (ST) no efluente bruto, verifica-se que o valor médio é cerca de 7,00 gL⁻¹ (Quadro 4.11).

Quadro 4.11 Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis Totais (SVT) e Sólidos Suspensos Totais reportados aos ST nas amostras de efluente bruto (E₁)

| Data recolha | Parâmetros | | |
|--------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| | ST(gL ⁻¹) | SVT(gL ⁻¹) | SST(gL ⁻¹) |
| 04-2008 | 7,0 | 5,1 | 0,5 |

O Quadro 4.12 apresenta os resultados obtidos relativos ao teor em sólidos no efluente obtido no tanque de arejamento (E₂).

Quadro 4.12 Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis Totais (SVT) e Sólidos Suspensos Totais reportados aos ST nas amostras de efluente arejado (E₂)

| Data da recolha | Parâmetros | | |
|-----------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | ST(g.L ⁻¹) | SVT(g.L ⁻¹) | SST(g.L ⁻¹) |
| 13 -03-2008 | 6,77 | 4,57 | 0,45 |
| 23-04-2008 | 6,11 | 4,40 | 0,51 |
| Valor médio | 6,44 | 4,49 | 0,48 |

No Quadro 4.12 observa-se que a concentração média dos **sólidos totais** (ST) no efluente arejado (E₂) foi de 6,44 gL⁻¹. Em relação à concentração de **sólidos voláteis totais** (SVT), este efluente apresentou um valor médio de 4,49 g/L. Reportando o valor médio do teor de SVT por 100g de ST verifica-se que o

valor de SVT é igual a 69,7%, valor interessante para este tipo de efluente visto que o teste dos sólidos voláteis totais indica a quantidade de sólidos que pode ser potencialmente degradados por processos físicos, químicos ou biológicos.

O valor médio dos SST é de 0,48 gL⁻¹ representando cerca de 7% dos ST, o que nos dá indicação que a maior parte dos sólidos está forma dissolvida ou coloidal. O teste da determinação dos **sólidos suspensos totais** (SST) permite prever que tipo de processo: sedimentação, flotação ou filtração deve ser utilizado para remover os SST da água residual.

No efluente decantado (E₃), o valor médio de **ST** observado foi de 5,93 g L⁻¹ (Quadro 4.13)

Quadro 4.13 Sólidos Totais (ST), Sólidos Voláteis Totais (SVT) e Sólidos Suspensos Totais reportados aos ST nas amostras de efluente tratado (E₃)

| Data da recolha | Parâmetros | | |
|-----------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| | ST(gL ⁻¹) | SVT(gL ⁻¹) | SST(gL ⁻¹) |
| 13 -03-2008 | 5,68 | 5,98 | 0,16 |
| 23-04-2008 | 6,18 | 2,25 | 0,60 |
| Valor médio | 5,93 | 4,12 | 0,38 |

4.5.3 Eficiência do tratamento

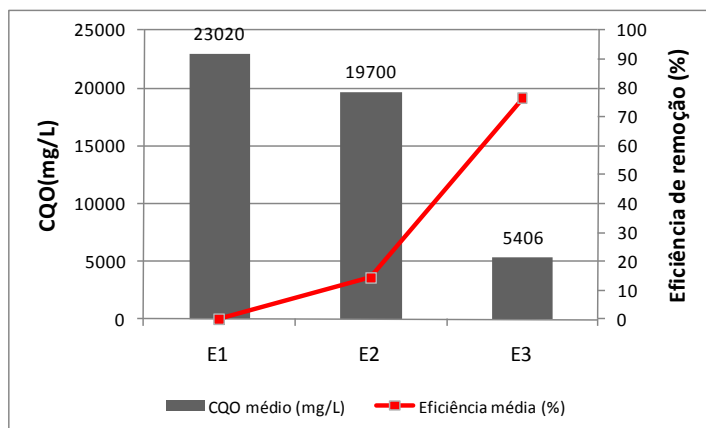
Como forma de validar a eficiência de tratamento instalado na ETARI da Budelpack foram seleccionados os parâmetros chave CQO e Det_{aniónicos}, estes parâmetros foram considerados representativos para caracterizar este tipo de efluente, tendo em conta o tipo de indústria em estudo.

Esta validação foi efectuada em dois períodos de monitorização distintos (Fevereiro e Abril) antes e após a implementação das medidas de gestão internas conducentes à minimização da produção de efluentes industriais gerados decorrentes da actividade da unidade fabril.

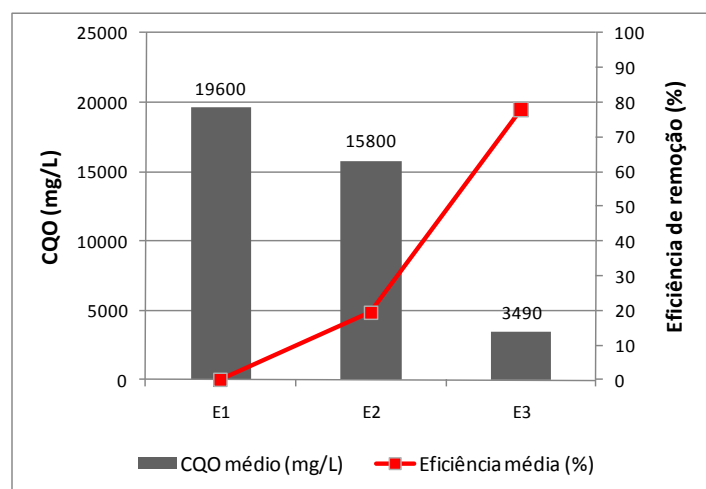
No entanto e assumindo que as medidas de minimização implementadas passarão a ser prática corrente na indústria a discussão dos resultados terá como base o segundo período de monitorização.

A partir dos valores de CQO, e Det_{aniónicos} apresentados no ponto 4.5.1 calcularam-se as eficiências de remoção para as diferentes fases do tratamento (processo de biooxidação, coagulação/floculação) e a eficiência global no sistema de tratamento. Nas figuras 4.8 (a-b) estão representadas as eficiências médias de remoção do CQO nos meses de Fevereiro e Abril, respectivamente.

Análise de resultados e discussão



a)



b)

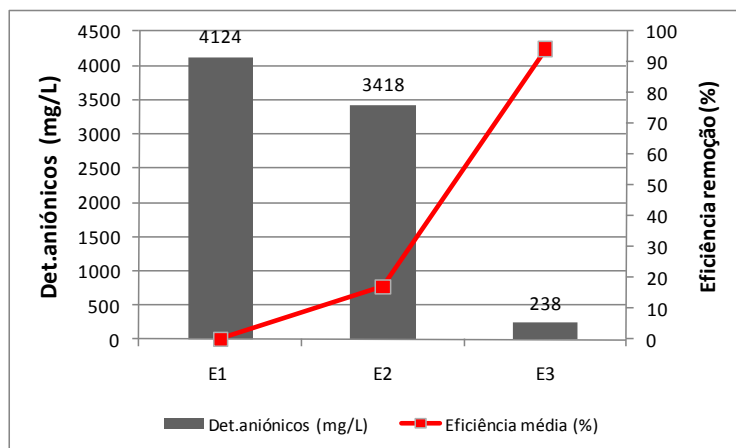
Figura 4.8 Evolução da CQO ao longo do tratamento efectuado na ETARI e respectivas eficiências de remoção a) monitorização de Fevereiro b) monitorização de Abril

Como já seria de esperar o $CQO_{E1} > CQO_{E2} > CQO_{E3}$ o que indica que o tratamento instalado na ETARI está a funcionar correctamente.

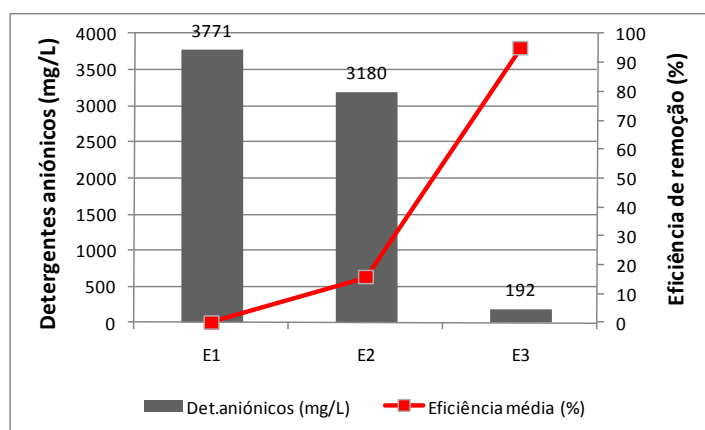
Por exemplo, na Figura 4.8 b (campanha de Abril após a implementação de medidas de minimização) pode-se verificar que houve uma eficiência média do processo de bioxidação de 19,4%. A eficiência do processo físico-químico de coagulação/floculação alcançada foi de 77,9%, sendo a eficiência global do tratamento integrado 82,2%, o que comprova que o processo de tratamento implementado satisfaz cabalmente as premissas previamente estabelecidas na fase de projecto.

Abordando também a questão da eficiência do tratamento implementado no ETARI relativamente ao parâmetro $Det_{aniónicos}$, na Figura 4.9 (a-b) pode-se observar as respectivas eficiências.

Análise de resultados e discussão



a)



b)

Figura 4.9 Evolução do teor de Det._{aniônico} ao longo do tratamento efectuado na ETARI da Budelpack

a) Monitorização de Fevereiro b) Monitorização de Abril

Por exemplo, na Figura 4.9 b) pode-se verificar que houve uma eficiência média do processo de biooxidação de 15,7%. A eficiência do processo físico-químico de coagulação/floculação alcançada foi de 94,0%, sendo a eficiência global do tratamento integrado de 95,0% o que comprova que o processo de tratamento implementado satisfaz cabalmente as premissas previamente estabelecidas na fase de projecto.

Da observação das Figuras 4.8 e 4.9 é possível constatar a existência de uma relação directa entre os parâmetros CQO e Det._{aniônicos}. O que poderá ser uma mais-valia na implementação de um plano de monitorização do funcionamento da ETARI *in situ*, através da determinação do parâmetro CQO de um modo expedito e fiável. Fornecendo aos operadores informação em tempo útil que permite uma optimização do funcionamento da ETARI e fazer face a situações de emergência.

4.6 BIODERGRABILIDADE

A fim de se avaliar a capacidade da matéria orgânica para ser degradada por microrganismos presentes no meio receptor natural ou nas ETAR onde os efluentes desta actividade industrial possam ser descarregados procedeu-se à realização de ensaios de biodegradabilidade com as *soluções base* dos detergentes e, com as amostras de efluentes recolhidas nas diferentes fases do tratamento integrado instalada na ETARI.

As amostras foram submetidas a ensaios de biodegradabilidade que consistiram na determinação da CBO ao fim de 28 dias. Deste modo, pretendeu-se relacionar a CBO₂₈ de um efluente industrial com a concentração de matéria orgânica biodegradável.

4.6.1 Biodegradabilidade das soluções – base dos detergentes LD e HP

A selecção dos tensoactivos (compostos xenobióticos) alvos deste estudo é baseada no tipo de produtos fabricados na Budelpack, compostos estes que se prevê, estarem presentes na ETARI. No Quadro 4.14 pode observar-se as concentrações usadas na preparação das soluções, bem como os valores de CQO, pH e CE obtidos.

Os tensoactivos comerciais são em geral quimicamente impuros, contendo diferentes quantidades de água e de aditivos ou contaminantes, o que pode afectar os estudos em que eles são usados.

Quadro 4.14 Concentração das *soluções-base* dos detergentes e respectivo CQO, pH e CE

| Parâmetros (unidades) | SLES | SLS | LAS |
|---|--------|--------|--------|
| Concentração (g L ⁻¹) | 1,2 | 1,0 | 1,0 |
| Grau de pureza (%) | 70 | 99 | 97 |
| pH | 7,9 | 4,9 | 2,74 |
| CE (μS cm ⁻¹) | 146 | 234 | 990 |
| CQO (gO ₂ kg ⁻¹) | 1757,9 | 1799,3 | 2150,1 |
| Det. _{anionicos} (gMBAS kg ⁻¹) | 1333,3 | 1235,8 | 1152,7 |

A percentagem de biodegradação foi calculada usando a equação 1:

$$\text{Biodegradação (\%)} = \frac{\text{CBO}_{28}(\text{substância-base}) - \text{CBO}_{28}(\text{branco})}{\text{CTO}} \times 100 \quad (1)$$

Onde,

CBO₂₈ (substância-base), corresponde ao CBO da substância em teste durante 28 dias, expressa em mg kg⁻¹; **CBO₂₈ (branco)**, o CBO do ensaio em branco ao fim dos 28 dias, expressa em mg kg⁻¹; e **CTO**, a carência teórica de oxigénio, expressa em mg.kg⁻¹.

Assumiu-se que a equação 2 é válida,

$$CTO = CQO \cdot (2)$$

4.6.1.1 Ensaio 1: Biodegradabilidade do SLS

Uma amostra de uma solução sintética de SLS, preparada com a concentração referida no Quadro 4.14, foi submetida a um ensaio de biodegradabilidade (CBO), segundo o método diluição e inoculação.

Relativamente aos resultados do Ensaio 1, verifica-se que o valor de CBO ao fim de 28 dias é de aproximadamente 700,0 gO₂.kg⁻¹, o que corresponde a uma eficiência de 46% tendo como base o valor da **CBO₂₈** (teórica) calculada (1439,4 gO₂.kg⁻¹). Na Figura 4.10, observa-se a evolução da biodegradabilidade ao longo dos 28 dias, podendo-se afirmar que ao fim de seis dias a mesma era de 10%, sendo esse valor 30% ao fim do 22º dia.

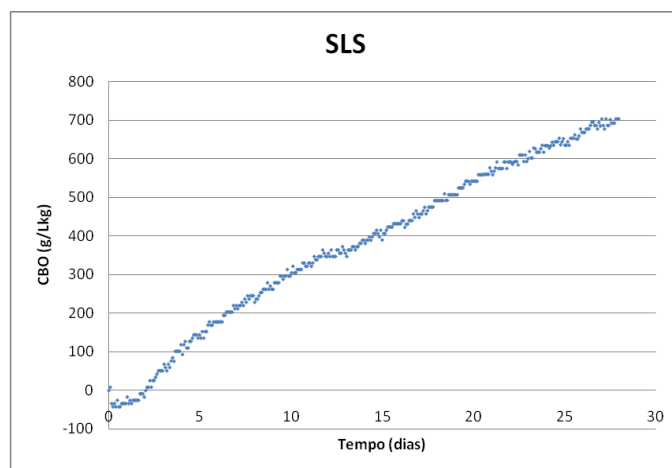


Figura 4.10 Biodegradabilidade aeróbia do SLS usando o método do CBO₂₈

O facto de o critério estabelecido pela OECD, em que um composto para ser considerado biodegradável tenha de atingir cerca de 60% de biodegradação, não se tendo verificado no presente trabalho poderá possivelmente ser devido às condições ambientais utilizadas (baixa concentração da biomassa, não houve aclimatização da biomassa), o que difere significativamente das condições operacionais encontradas nos sistemas de biooxidação ou de lamas activadas.

Tal como na experiência realizada por Stasinakis et al., 2008, deveria ter sido utilizado um controlo positivo (ex. acetato de sódio) para verificar a actividade do inóculo utilizado. Isto é, para indicar a viabilidade da biomassa microbiana utilizada no teste.

Embora o teste revele uma biodegradação parcial do SLS e não corresponde à rigorosa definição de biodegradabilidade fácil de acordo com OECD (1993), é possível que um processo rápido e uma

biodegradação eficiente possam ser encontrados na presença de elevadas concentrações de microrganismos adaptados no sistema de tratamento de águas residuais implementado.

Segundo Karahan (2010) este composto é conhecido como sendo biodegradável devido à sua estrutura linear do grupo alquilo presente na sua estrutura molecular. Contudo, também é relatado que os tensoactivos, nomeadamente o LAS diminuem a afinidade do substrato para a biomassa e deste modo, as razões de crescimento microbiano são mais baixas na presença de tensoactivos.

4.6.1.2 Ensaio 2: Biodegradabilidade do SLES

Para este tensoactivo adoptou-se a mesma metodologia descrita anteriormente para o SLS, tendo sido preparada uma amostra a partir de uma solução sintética de SLES com uma concentração aproximada de $1,2 \text{ g.L}^{-1}$.

A curva de biodegradabilidade obtida para o tensoactivo SLES é apresentada na Figura 4.11.

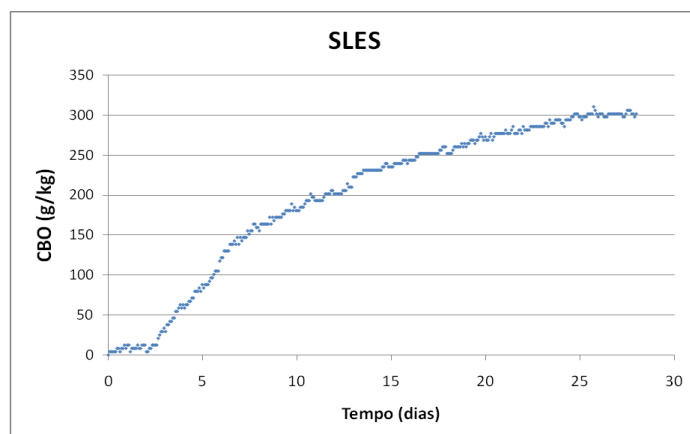


Figura 4.11 Curva de biodegradabilidade do SLES

De acordo com a Figura 4.11, constata-se que no final dos 28 dias do ensaio o SLES apresenta um CBO de $300 \text{ gO}_2.\text{kg}^{-1}$. Tendo em conta que a **CQO** obtido foi de $1799 \text{ gO}_2.\text{kg}^{-1}$ verifica-se que experimentalmente a **CBO₂₈** do SLES só atingiu cerca de 17% desse valor.

Este valor pode ser explicado por estarmos a trabalhar com uma substância que constitui a única fonte de carbono para os microrganismos, podendo se verificar desequilíbrio de nutrientes, ou mesmo a população microbiana não estar adaptada a este tipo de substrato.

Aliás alguns autores afirmam que a origem do inóculo é uma fonte importante de variabilidade, a qual poderá afectar o grau de mineralização de determinado composto. O uso de misturas de lamas (biomassa) com diferentes origens pode ser uma estratégia eficaz para aumentar a biodiversidade dos microrganismos e consequentemente aumentar a actividade global do inóculo (Mezzanotte *et al.*, 2005)

4.6.1.3 Determinação do índice de biodegradabilidade (CBO_{28}/CQO)

O índice de biodegradabilidade (razão CBO/CQO) é escolhido para o estudo da biodegradabilidade de uma água residual e, também foi utilizado para as soluções – base.

Quadro 4.15 Índice de biodegradabilidade dos tensoactivos estudados

| Parâmetro | SLS | SLES |
|---|--------|--------|
| CQO ($gO_2.kg^{-1}$) | 1799,3 | 1757,9 |
| CBO_{28} ($gO_2.kg^{-1}$) | 703,6 | 301,2 |
| Índice (CBO_{28}/CQO) | 0,39 | 0,17 |

Através do Quadro 4.15 pode-se constatar que nas condições em que ocorreram os ensaios o tensoactivo SLS possui uma razão entre CBO_{28} e CQO superior ao SLES, ou seja, maior biodegradabilidade.

Baseado nos dados obtidos neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser retiradas:

1. No intervalo de tempo adoptado para o ensaio (28 dias) não se observa uma curva com a forma definida de “S” nos tensoactivos estudados. Portanto, provavelmente para observar este tipo de comportamento o tempo de incubação deverá ser mais prolongado
2. A biomassa seleccionada para inóculo não estava adaptada a estas substâncias.
3. As concentrações das soluções utilizadas eram elevadas, o que poderá ter provocado a inibição da biomassa.
4. De acordo com a OECD-301 (1993), os resultados negativos para o teste de biodegradabilidade rápida não implica necessariamente que o SLS e o SLES não tenham uma degradação significativa sob condições ambientais naturais.

4.6.2 Biodegradabilidade dos efluentes

Nas Figuras 4.12. (a-b) são apresentados os resultados dos ensaios de CBO_{28} para os efluentes E_1 e E_3 recolhidos na ETAR da Budelpack.

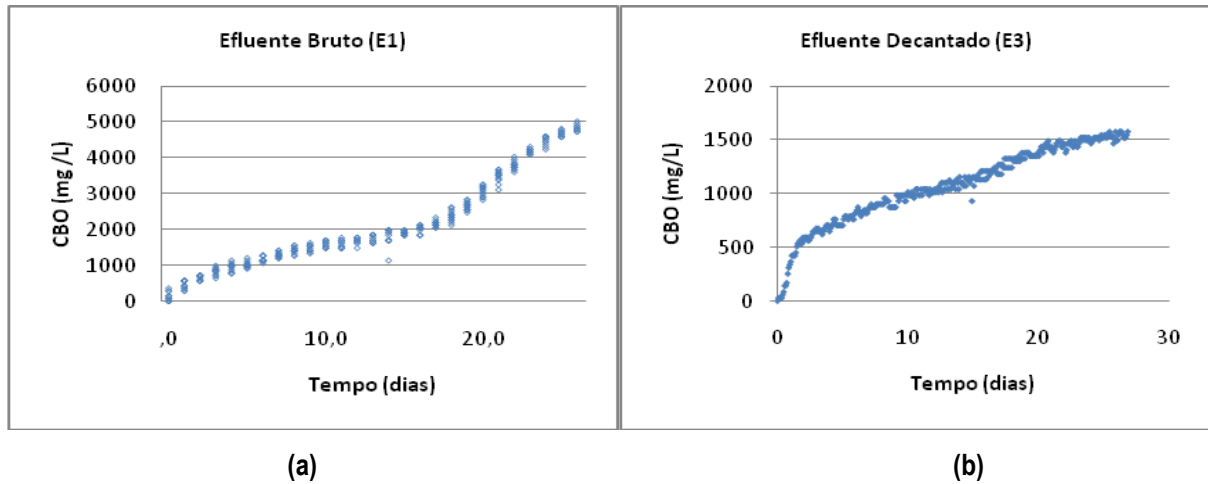


Figura 4.12 Evolução da CBO_{28} a) Efluente Bruto (E_1), b) Efluente Tratado (E_3)

De acordo com os autores Thoman e Mueller (1987) o perfil de biodegradabilidade referentes aos efluentes E_1 mostra uma curva em forma de “S”. É importante mencionar que esta curva é típica de um efluente não tratado (Figura 4.13).

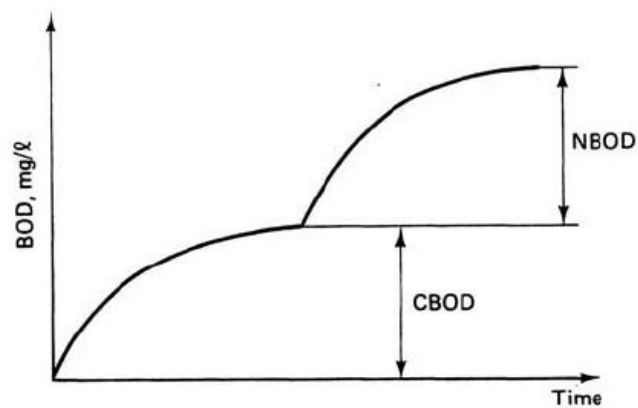


Figura 4.13 Perfis típicos de águas residuais não tratadas Fonte : Thoman e Mueller (1987)

O efluente E_3 mostra uma curva “típica” obtida após tratamento. No caso de uma água residual tratada, há uma maior população de microrganismos nitrificantes o que faz com que se reduza o intervalo de tempo entre as duas cinéticas, a da CBOC e a CBON (Figura 4.14).

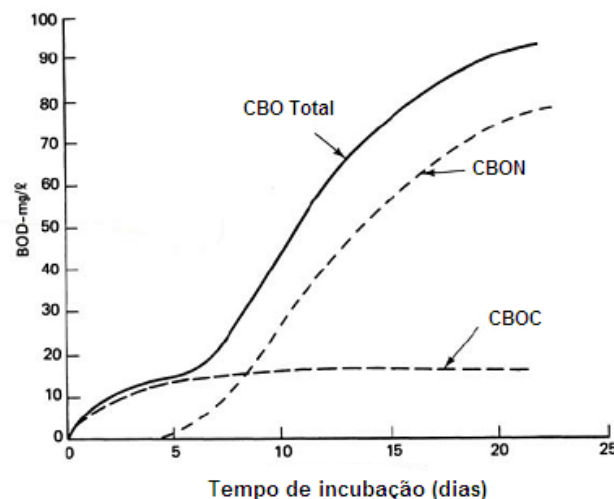


Figura 4.14 Perfis típicos de águas residuais após tratamento Fonte : Thoman e Mueller (1987)

4.6.2.1 Determinação gráfica das Constantes da CBO (k e L_0)

O Método Gráfico de Thomas, permitiu calcular para o efluente E_1 e E_3 , as constantes respectivas associadas a Carência Bioquímica de Oxigênio (L_0 e K). Os resultados encontram-se representados no Quadro 4.16.

Quadro 4.16 Constante K e L_0 dos efluentes caracterizados

| Parâmetros | Efluente E_1 | Efluente E_3 |
|------------|----------------|----------------|
| A | 0,1609 | 0,1681 |
| B | 0,0013 | 0,0038 |
| R^2 | 0,165 | 0,8137 |
| K | 0,048 | 0,136 |
| L_0 | 4845 | 1545 |

De acordo com os resultados obtidos, o efluente E_1 é o que apresenta a menor constante de reação (K), demonstrando que é necessário mais tempo para ocorrer a sua degradação, enquanto que o efluente E_3 apresenta maior constante K , sendo portanto mais biodegradável.

Este parâmetro pode dar a informação acerca da biodegradabilidade do efluente, desde que as outras condições sejam fixas, e neste sentido k pequeno implica uma pequena degradação, conduzindo a um maior impacto quando esse efluente é descarregado no meio natural (Duarte, 2004).

Em relação ao ajuste dos dados experimentais obtidos ao modelo de Thomas, observaram-se valores satisfatórios de R^2 , para o efluente E_3 , o que demonstra a habilidade do modelo de 1ª ordem para descrever a cinética de degradação do mesmo.

4.6.2.2 Índice de Biodegradabilidade dos Efluentes

O valor de CBO_{28} das amostras de águas residuais depende do teor de substâncias biodegradáveis presentes. No Quadro 4.17 encontram-se representados os respectivos valores para os efluentes estudados.

| Quadro 4.17 Índice de Biodegradabilidade dos efluentes caracterizados | | | |
|---|----------------|----------------|----------------|
| Parâmetro | E ₁ | E ₂ | E ₃ |
| CQO (mg/L) | 20 706 | 14 518 | 2873 |
| CBO_{28} (obtida) (mg/L) | 5085 | 4730 | 1545 |
| Índice (CBO_{28}/CQO) | 0,25 | 0,33 | 0,54 |

Os valores de CBO_{28} e de CQO são muito elevados, nos efluentes E₁ e E₂. Observando-se uma redução acentuada destes parâmetros no efluente E₃.

A baixa **relação CBO_{28}/CQO** pode ser justificada pelos diversos produtos com propriedades recalcitrantes que são normalmente descarregados neste tipo de indústria, como por exemplo os tensoactivos.

Como se pode constatar no Quadro 4.17 o efluente tratado (E₃) é o que apresenta uma maior razão entre CBO_{28} e CQO, ou seja, maior biodegradabilidade. Estas diferenças de biodegradabilidade para os efluentes analisados devem-se às diferentes etapas de tratamento.

Por esse motivo, os microrganismos “nativos” que proliferam em sistemas típicos de águas residuais são capazes de degradar completamente (mineralizar) o LAS presente na água residual bruta sob a condição (fornecimento) que um tempo de retenção hidráulico (TRH) fornecido para o tratamento aeróbio biológico.

Relativamente à biodegradabilidade dos efluentes da ETARI, há a referir que por exemplo, sob as condições típicas de TRH curtos (na ordem de algumas horas) aplicados na maioria dos sistemas de tratamento de águas residuais, a biodegradação do LAS é difícil de ter êxito. Assim, no caso de águas residuais brutas com níveis elevados de LAS, podem ser encontradas elevadas concentrações de LAS não degradado ou seus metabolitos nas águas residuais tratadas (Pakou, *et al.*, 2007).

O êxito da biodegradação do LAS também depende da biomassa, que deverá ser aclimatizada para a mineralização do LAS (Pakou, *et al.*, 2007).

4.7 PROPOSTAS DE SOLUÇÕES ALTERNATIVAS E/OU COMPLEMENTARES

Propostas de soluções alternativas e/ou complementares a implementar quer a montante, através da implementação de medidas de gestão conducentes à redução de emissões que contribuam para os teores elevados de LAS e CQO no efluente a tratar, como a jusante do tratamento através de tecnologias avançadas de afinamento. As medidas são descritas nos parágrafos seguintes.

4.7.1 Medidas gerais para diminuir a entrada de contaminantes nos sistemas de tratamento das águas residuais

As medidas de redução dos impactes resultantes das descargas de águas residuais passam pelas medidas internas de redução da carga poluente

As medidas a seguir descritas são ainda de alguma forma generalistas, pelo que a sua aplicabilidade às diversas unidades industriais exige estudos particulares de viabilidade técnica, em função das características específicas de cada instalação, e eventuais estudos de viabilidade económica, considerando as opções possíveis, para encontrar as soluções mais vantajosas a médio/longo prazo.

Planeamento da produção

Neste tipo de indústria onde os processos de fabrico são, principalmente, misturas das várias matérias-primas é muito importante o planeamento da produção para redução do número de lavagens que são necessárias efectuar aos reactores. Esta medida tem como consequência, para além do consumo de água, a redução da quantidade de efluente a tratar e de lamas geradas nesse tratamento. Com o mesmo objectivo podem ser criados reactores/cubas dedicados a produtos e linhas (PNAPRI, 2001).

Afinação dos equipamentos

A fim de controlar e diminuir as perdas durante a fase de enchimento.

Recuperação do produto

Devem ser instalados tanques de recuperação de produto nas linhas de enchimento de modo a possibilitar a sua recirculação para o enchimento e reduzir assim a quantidade de resíduo de produto, e consequentemente, os custos da sua eliminação (PNAPRI, 2001). Porém esta medida deverá ser monitorizada com testes microbiólogos a fim de evitar problemas de contaminações.

Armazenamento e reutilização das águas de lavagem

Se o planeamento da produção o permitir, as águas de lavagem podem ser armazenadas temporariamente em tanques, para serem posteriormente utilizadas no próximo lote do mesmo produto (PNAPRI, 2001).

Alteração do sistema de lavagem dos reactores

A instalação de aspersores no interior dos tanques para se efectuar a sua lavagem sob pressão, em vez de se proceder ao total enchimento, torna a lavagem mais eficiente e com um gasto menor de água. Deste modo, a possibilidade de reutilização destas águas é maior, gerando-se menos efluentes (PNAPRI, 2001).

Alteração do fluido de lavagem dos reactores

A utilização do vapor como fluido de lavagem e desinfecção gera uma quantidade menor de efluente em comparação com a utilização de agentes químicos para desinfecção seguida de lavagem.

4.7.2 Medidas alternativas a adoptar na ETARI

Diminuição da formação de espumas durante o tratamento das águas residuais

Para impedir a formação excessiva de espumas durante o processo de arejamento, deverá ser aplicado um pré-tratamento. A oxidação com reagentes de Fenton é uma alternativa. O reagente de Fenton é uma mistura de H_2O_2 (peróxido de hidrogénio) e ião ferroso, a qual origina radicais hidroxilo consoante a sequência de reacções que ocorrem na solução aquosa. A oxidação com este reagente tem uma elevada eficiência no aumento da biodegradabilidade do efluente. Foi descoberto que uma pequena quantidade de H_2O_2 pode aumentar significativamente tanto a proporção como a extensão da biodegradabilidade do efluente (Jun-Wang *et al.*, 2008).

Realização de pré-tratamentos

Os compostos que demonstrarem particular recalcitrância serão submetidos a um pré-tratamento oxidativo, com vista a melhorar a sua biodegradabilidade. Várias técnicas oxidativas foram descritas na literatura como facilitadoras da remoção de xenobióticos de águas potáveis e residuais. No entanto, os sub-produtos de oxidação, têm que ser degradados para completa eliminação do poluente. Águas residuais com elevada quantidade de tensoactivos podem não ser facilmente tratadas pelos convencionais processos físico-químicos e biológicos. Combinando oxidação com o reagente de Fenton e, processo biológico aeróbio é possivelmente uma solução para este problema com um custo - efectivo aceitável (Jun-Wang *et al.*, 2008).

Ensaio à escala laboratorial

Efectuar estudos da biodegradação dos constituintes base dos produtos fabricados com maior relevância ambiental, e o destino desses compostos em estudo na ETARI será avaliado através de

reactores laboratoriais que reproduzem as condições operadas à escala industrial. Por exemplo, seria interessante estudar o efeito dos tempos de retenção hidráulica (TRH) na degradação dos constituintes dos efluentes, durante o arejamento.

Realização de Ensaios de coagulação-floculação

Com o objectivo de otimizar as condições da etapa de tratamento coagulação - floculação do efluente., deveriam ser realizados ensaios a nível laboratorial (também chamados de *Jar test*).

O procedimento consiste em colocar as amostras de efluente (arejado) em recipientes de vidro, sem qualquer diluição. Adicionar quantidades diferentes de coagulante e em função da velocidade de mistura observou-se posteriormente as condições de sedimentação e de turvação da amostra. A dose do coagulante que permite uma melhor clarificação do efluente, menor turvação e melhor tipo de floco é aquela que se opta para o sistema de tratamento a qual terá que ser ajustada em função das condições da água a cada momento. Os testes de coagulação são usados efluentes num equipamento *jar test.*, à temperatura ambiente. Depois de ajustar o pH do efluente usando ácido clorídrico diluído, o volume de solução concentrada de coagulante requerido é rapidamente misturado com a água a uma velocidade de 200 rpm durante 1 minuto. Após este procedimento, a proporção da mistura é reduzida para 60 rpm durante 20 min, de forma a promover a formação de flocos.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

A avaliação da biodegradabilidade de um efluente tipo gerado numa unidade industrial produtora de detergentes foi fundamentada na caracterização analítica de alguns parâmetros físico-químicos de relevância ambiental. Para definir, dimensionar ou controlar os processos de tratamento de efluentes é importante avaliar a biodegradabilidade de um efluente relacionando o parâmetro CQO com o CBO.

Nesta água residual industrial a origem dos principais poluentes resultam das diferentes operações de lavagens e na purificação de detergentes. Em termos de “consciência ambiental”, este estudo demonstra a responsabilidade de uma empresa, seja ela pequena, média ou grande. Entender, aceitar e mudar isso são atitudes imprescindíveis para a gestão responsável das empresas.

A tecnologia é a grande chave para a resolução destas questões, mas não é suficiente. Assegurar que os serviços de tratamento de águas residuais provenientes das indústrias são seguros, fiáveis e sustentáveis. Reforçar a competitividade e o potencial para a inovação tecnológica na indústria.

Admite-se que a qualidade do afluente bruto da ETARI é condicionada pelos tipos de produtos fabricados na unidade industrial, os quais variam consideravelmente devido às flutuações da procura do mercado. A composição das águas residuais geradas neste tipo de indústria tem grande variabilidade o que está de acordo com os resultados de investigação de outros autores (Araújo *et al.*, 2008).

Relativamente à eficiência do tratamento implementado na Budelpack observou-se que ao longo deste, alguns dos parâmetros indicadores da carga poluente (CQO e $\text{Det}_{\text{aniónicos}}$) diminuem a sua concentração alcançando eficiências globais de 82,2% e 95,0% respectivamente.

Embora a análise dos resultados relativos aos ensaios de biodegradabilidade das soluções-base dos detergentes HP e LD isoladas, revele apenas uma biodegradabilidade parcial das mesmas, o estudo das águas residuais industriais em cada estágio de tratamento apresenta uma biodegradabilidade aceitável. Assim, conclui-se que a mistura dos compostos e as condições ambientais presentes favorecem a degradação.

Em estudos e ensaios futuros de biodegradabilidade deverá ser feita uma aclimatização da biomassa utilizada como inóculo e, posteriormente, verificar a sua actividade.

O facto da indústria em estudo abdicar do uso de fosfatos na formulação dos seus produtos, diminui os riscos ambientais para o meio aquático, nomeadamente a ocorrência de eutrofização

Conclusão

Em síntese é importante realçar, que os resultados obtidos comprovam que a indústria objecto deste estudo apresenta uma grande preocupação com a gestão adequada dos efluentes industriais gerados. As eficiências alcançadas na remoção dos parâmetros chave (CQO e Det.^{aniónicos}) típicos desta actividade industrial demonstram que o plano de monitorização implementado tem contribuído para a melhoria contínua do desempenho da ETARI.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aloui, F., Kchaou, S., Sayadi, S. (2009).** "Physicochemical treatments of anionic surfactants wastewater: Effect on aerobic biodegradability". *Journal of Hazardous Materials*, 164, 353–359.
- Araujo, D.J., Rocha, S.M.S., Cammarota, M.C., Xavier, A.M.F., Cardoso, V.L. (2008)** "Anaerobic Treatment of wastewater from household and personal products industry in a hybrid bioreactor ". *Brasilian Journal of Chemical Engineering*, **25**(3), 443-451.
- Catálogo do Rotulo Ecológico Europeu. www.eco.label.com. Setembro 2009.
- Cesio (2009)** "Cesio news 13". Disponível em: <http://www.cefic.org/files/Downloads/CESIO-091005-CesioNews-13.pdf>. Acesso em: 6 de Novembro de 2009.
- Cokgor E. U., Insel G., Aydina E., Orhonb D., (2007).** "Respirometric evaluation of a mixture of organic chemicals with different biodegradation kinetics" *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 35–41.
- Duarte, E. A. (2004).** "Tratamento de Efluentes – Teórica", COPISA, Lisboa.
- Duarte, E.A. (2008).** "Projecto para a implementação de um plano de gestão de uso eficiente da água -Relatório final". ISA/ADISA, Abril, Lisboa, 53pp.
- Duarte, E.A., Reis, I.B., Fragoso, R., Martins, M., Laranjeira, J. (2005).** "How the planning and efficient management can answer to the new environmental challenges? A detergent industry practical experience".
- Ecosol (European Council on Studies on LAB/LAS).** www.lasinfo.org. Setembro 2009.
- Eichhorn, P., (2001).** "Surfactants and Their Aerobic Degradation Products: Formation, Analysis and Occurrence in the Aquatic Environment" Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg - Universität in Mainz. Bélgica. 194 pp. Acedido em: Janeiro de 2008 em .
http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=962727733&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=962727733.pdf.
- EPA, Environment Protection Authority (2004).** "The Disposal of Soaps and Detergents". Acedido a 20 de Janeiro de 2009, em http://www.epa.sa.gov.au/pdfs/soaps_detergents.pdf.
- ERASM, Environmental Risk Assessment Steering Committee (1999).** "Anaerobic biodegradation of surfactants scientific review".
- Gaca, J., Kowalska, M., Mróz, M. (2005).** "The Effect of Chloride Ions on Alkylbenzenesulfonate Degradation in the Fenton Reagent". *Polish Journal of Environmental Studies* **14**(1), 23-27.
- Guhl w., Steber, J. (2006).** "The value of biodegradation screening test results for predicting the elimination of chemicals organic carbon in waste water treatment plants". *Chemosphere* **63** (1), 9-16.
- H.E.R.A, Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products (2007).** "LAS - Linear Alkylbenzene Sulphonate" Version 3.0. Outubro. Bruxelas. Bélgica.

Referências bibliográficas

H.E.R.A- Human & Environmental Risk Assessment on ingredients of European household cleaning products (2003). "AES- Alcohol Ethoxysulphates ". Janeiro. Bruxelas. Bélgica.

IUSE, Institut Umwelt-, Sicherheits-, Energietechnik (2003). "Anaerobic Biodegradation of detergent surfactant (Final Report)"

Jun-Wang, X., Song, Y., Sheng Mai, J., (2008). "Combined Fenton oxidation and aerobic biological processes for treating a surfactant wastewater containing abundant sulfate". Journal of Hazardous Materials.

Karahan, O. (2010). "Inhibition effect of linear alkylbenzene sulphonates on the biodegradation mechanisms of activated sludge". Bioresource Technology **101** (1), 92-97.

Khleifat, K.M., (2006) "Biodegradation of Sodium Lauryl Ether Sulfate (SLES) by Two Different Bacterial Consortia". Current microbiology 53, 444–448.

Lara-Martin, P.A.; Gomez-Parra, A.; Kochling, T.; Sanz, J.L.; Amils, R.; Gonzales-Mazo, E. (2008) "Anaerobic degradation of linear alkylbenzene sulfonates in coastal marine sediments". Environ. Sci. Technol. **41** (10), 3573-3579.

Liu, D.H.F e Lipták, B.G., (1999). "*Wastewater Treatment*". Lewis Publishers, Florida.457 pp.

Mahvi, A.H., Maleki, A., Roshani, B., (2004) "Removal of Anionic Surfactants in Detergent Wastewater by Chemical Coagulation. Pakistan Journal of Biological Sciences". **7** (12), 2222-2226.

Merrettig-Bruns, U., Jelen, E., (2009). "Anaerobic Biodegradation of Detergent Surfactants". Materials 2, 181-206;

Mensah, K.A., Forster, C.F. (2003). "An examination of the effects of detergents on anaerobic digestion." Bioresource Technology **90** (2), 133-138.

Mezzanotte, V., Bertani, R., Degli Innocenti, F., Tosin, M., (2005) "Influence of inocula on the results of biodegradation tests". Polymer Degradation and Stability 87, 51-56.

Moraes, M.C.F; Romanelli, M.F.; Sena, H.C.; Pasqualini da Silva, G.; Sampa, M.H.O.; Borrelly, S.I. (2004) "Whole acute toxicity removal from industrial and domestic effluents treated by electron beam radiation: emphasis on anionic surfactants". Radiation Physics and Chemistry, **71** 461–463.

Norma Europeia ISO 14001-2004.

Penteado, J.C.P, El Seoud, O.A, Carvalho, L.R.F. (2006). "Alquilbenzeno Sulfonato Linear: Uma Abordagem Ambiental e Analítica". Química Nova, **29** (5,) 1038-1046.

PNAPRI, Plano Nacional da Prevenção de Resíduos Industriais. (2001) "Guia técnico - Sector dos óleos vegetais, derivados e equiparados" INETI. (Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial).

Regulamento (EC) No. 648/2004 do Parlamento Europeu de 31 de Março de 2004, relativo aos detergentes.

Referências bibliográficas

- Romanelli, M.F., Silva, G.P., Borrelly, S.I.** (2006). "Redução da Toxicidade do Tensoactivo LAS Tratado com o Feixe de Elétrons" *J. Braz. Soc. Ecotoxicol.*, **1** (2), 103-107.
- RPA, Risk & Policy Analysts,** (2006). "Non-surfactant organic ingredients and zeolite - based detergents" Final Report. UK.pp224.
- Salager, J.L.,** (2002). "Tensoactivos: tipos y usos." Venezuela.pp 54.
- Salager, J.L., Fernandez, A.** (2004). "Tensoactivos: Tensoactivos aniônicos" Venezuela pp 30.
- Sanz, E., Prats, D., Rodríguez, M., Camacho, A.**(2006). Effect of temperature and organic nutrients on the biodegradation of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) during the composting of anaerobically digested sludge from a wastewater treatment plant. *Waste Management* 26 (2006) 1237–1245.
- Schleheck, D.,** (2003). "Biodegradation of synthetic surfactants: linear alkylbenzenesulfonates (LAS) and related compounds." *Tese de Doutouramento*. Department of Biological Sciences University of Konstanz, Germany for the degree of Doctor of Natural Sciences. pp 181.
- SDA** (Soaps and Detergente Association) Disponível em :< <http://www.sdahq.org>>. Acesso em 15 /10/2008.
- Stasinakis, A.S., Petalasa, A.V., Mamais, D., b and Nikolaos S. Thomaidisc, N.S.,**(2008). "Application of the OECD 301F respirometric test for the biodegradability assessment of various potential endocrine disrupting chemicals". *Bioresource Technology* **99** (9), 3458-3467.
- Thomann, R. V., Mueller, J.A.** (1987) "Principles of Surface Water Quality Modeling and Control ". Harper Collins Publishers.
- Venhuis, S.H, Mehrvar, M.,** (2004). "Health effects, environmental impacts, and photochemical degradation of selected surfactants in water". *International Journal of Photoenergy* **6**, 1-11.
- WRc plc** (2006)*Recommendations for the reduction of Phosphorus in detergents:final report. UNDP &GEF. Danube UNDP &GEF. Danube Regional Project.*
- Yangxin, Y, Jin, Z., Bayly, A.E.** (2008)" *Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations*". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **16**(4) 517-527

Anexo I. Representação Gráfica de Thomas construída para os efluentes E_1, E_2 e E_3

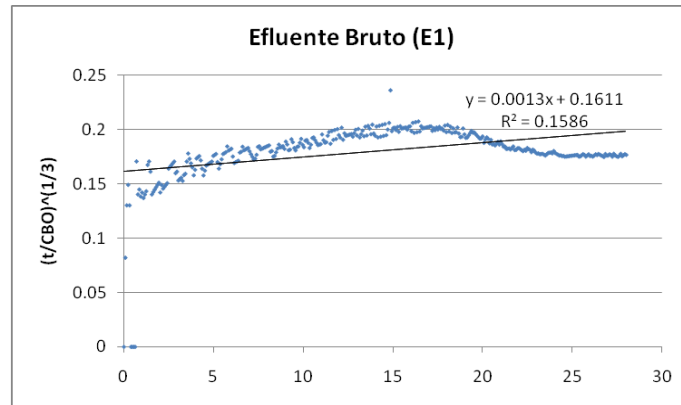


Figura II.1. Representação gráfica do modelo de Thomas, para o efluente E1

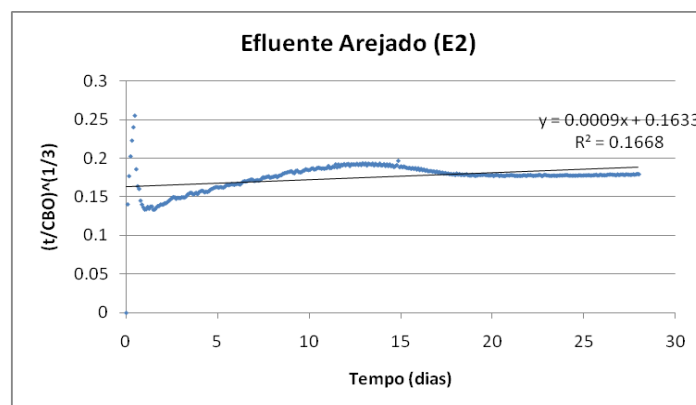


Figura II.2. Representação gráfica do modelo de Thomas, para o efluente E2.

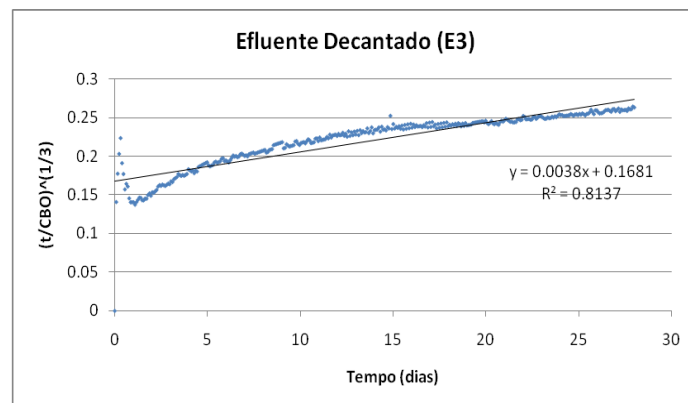


Figura II.3. Representação gráfica do modelo de Thomas, para o efluente E3